

Fabiano Thomazi



**Fabricação e Caracterização de Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos
Utilizando Dióxido de Titânio Nanoestruturado.**

Curitiba 2016

Fabiano Thomazi

**Fabricação e Caracterização de Dispositivos Fotovoltaicos
Orgânicos Utilizando Dióxido de Titânio Nanoestruturado**

**Tese apresentada como requisito parcial à obtenção
de grau de Doutor. Área de concentração:
Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos
Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade
Federal do Paraná.**

**Orientador: Prof. Dr. Cesar Augusto Dartora
Co-orientado: Prof. Dr. Ezequiel Burkarter**

Curitiba 2016

Thomazi, Fabiano

Fabricação e caracterização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos utilizando dióxido de titânio nanoestruturado / Fabiano Thomazi. – Curitiba, 2016.

148 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE.

Orientador: Cesar Augusto Dartora

Coorientador: Ezequiel Burkarter

Bibliografia: p. 133-148

1. Dióxido de titânio. 2. Dispositivos optoeletrônicos. I. Dartora, Cesar Augusto. II. Burkarter, Ezequiel. III. Título.

CDD 546.512

ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE TESE PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

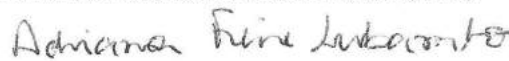
No dia onze de Agosto de dois mil e dezesseis às 14:00 horas, na sala TC/DELT Bloco anexo PL 10, UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ, do Setor de TECNOLOGIA da Universidade Federal do Paraná, foram instalados os trabalhos de arguição do doutorando **FABIANO THOMAZI** para a Defesa Pública de sua Tese intitulada: "**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS UTILIZANDO DIÓXIDO DE TITÂNIO NANOESTRUTURADO**". A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: EZEQUIEL BURKARTER (IFPR), ADRIANA FREIRE LUBAMBO (UTP), IVO ALEXANDRE HUMMELGEN (UFPR), NEY PEREIRA MATTOSO FILHO (UFPR), RICARDO CANUTE KAMIKAWACHI (UTFPR). Dando início à sessão, a presidência passou a palavra ao discente, para que o mesmo expusesse seu trabalho aos presentes. Em seguida, a presidência passou a palavra a cada um dos Examinadores, para suas respectivas arguições. O aluno respondeu a cada um dos arguidores. A presidência retomou a palavra para suas considerações finais e, depois, solicitou que os presentes e o doutorando deixassem a sala. A Banca Examinadora, então, reuniu-se sigilosamente e, após a discussão de suas avaliações, decidiu-se pela aprovação do aluno. O doutorando foi convidado a ingressar novamente na sala, bem como os demais assistentes, após o que a presidência fez a leitura do Parecer da Banca Examinadora. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, EZEQUIEL BURKARTER, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 11 de Agosto de 2016.

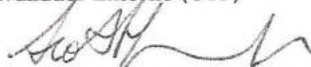


Prof EZEQUIEL BURKARTER

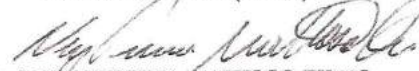
Presidente da Banca Examinadora Avaliador Externo (IFPR)




Prof ADRIANA FREIRE LUBAMBO
Avaliador Externo (UTP)




Prof IVO ALEXANDRE HUMMELGEN
Avaliador Interno (UFPR)



Prof NEY PEREIRA MATTOSO FILHO
Avaliador Interno (UFPR)



Prof RICARDO CANUTE KAMIKAWACHI
Avaliador Externo (UTFPR)



Profª Dra Ana Sofia C. M. d'Oliveira
Coordenadora do PIPE
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciência dos Materiais
Universidade Federal do Paraná

Agradecimentos

À empresa Solbravo Tecnologias Sustentáveis e também ao CNPq, pelo financiamento parcial que permitiu a realização deste trabalho.

Aos Professores Francisco das Chagas Marques e Gustavo Alexandre Viana, por gentilmente terem permitido o uso das facilidades do Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas (LPF) do Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP, bem como pela troca de ideias e conhecimentos.

Aos Professores Cyro Ketzer Saul e Cláudia E.B. Marino, pelas importantes contribuições científicas, trocas de ideia e terem permitido o uso dos recursos do Laboratório LITS e de Biomateriais, respectivamente.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná, por permitir a realização de medidas MEV.

Ao Laboratório do Grupo de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos, por gentilmente terem permitido permitirem o uso do seu perfilômetro para medidas de espessura em filmes poliméricos.

Ao Professor Anderson Barison e ao Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Departamento de Química da UFPR, por gentilmente ceder as facilidades e o tempo para realizar medidas de RMN, sem as quais, várias conclusões pertinentes a este trabalho teriam sido muito difíceis. Ao Laboratório de Medidas Magnéticas e Instrumentação (LAMMI), onde foram realizadas as medidas de $I \times V$ nos dispositivos confeccionados no presente trabalho.

Aos Professores Cesar Augusto Dartora e Ezequiel Burkarter sobre tudo pela amizade, companheirismo e empenho na orientação deste trabalho sem os quais a conclusão não teria sido possível. As frutíferas discussões a respeito dos temas aqui apresentados foram de grande importância para o andamento do trabalho bem como para o aprimoramento profissional.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram com este trabalho expresso meus sinceros agradecimento e desejo vida longa e prospera.

Resumo

O presente trabalho investiga a utilização de um conjunto de técnicas de processamento simples para obtenção ou conversão de camadas inorgânicas e/ou orgânicas tendo como objetivo a confecção de células solares orgânicas em estrutura de multicamada. Como materiais empregados na camada ativa da célula temos o poli (3-hexiltiofeno) (P3HT), polímero conjugado e fornecido comercialmente pela *Sigma Aldrich* e o dióxido de titânio obtido por processo de oxidação do titânio metálico em célula eletroquímica. O titânio também atua como primeiro eletrodo na célula fotovoltaica orgânica, como segundo eletrodo temos o conjunto PEDOT:PSS e FTO. A deposição da camada orgânica de P3HT ocorreu por meio de *spin coating* e *aerospray* foi utilizada para o PEDOT:PSS, usando ar como propelente, ambas as camadas orgânicas foram submetidas a tratamento térmico. Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos contendo TiO_2 e P3HT como camadas principais mostraram excelentes resultados dada a simplicidade de confecção. Os resultados obtidos por esses dispositivos foram melhorados com a adição da umbeliferona, molécula pertencente à família das cumarinas, como elemento dopante na camada de PEDOT:PSS. Medidas elétricas foram realizadas nas células orgânicas para determinar seu comportamento fotovoltaico, essas medidas foram realizadas em duas situações sem incidência luminosa e com incidência luminosa. Além da caracterização elétrica também foram realizadas medidas para avaliar propriedades morfológicas e químicas das camadas de TiO_2 por meio de microscopia eletrônica de varredura e da técnica de EDS.

Abstract

This study investigates the use of a single processing set of techniques for obtaining or converting inorganic and/or organic layers with the objective of making organic solar cells in multilayer structure. As materials used in the active layer of the cell have poly (3-hexylthiophene) (P3HT), the polymer conjugate and supplied commercially by microarray Sigma-Aldrich and titanium dioxide obtained by the titanium metal oxidation process in the electrochemical cell. Titanium also serves as the first electrode in organic photovoltaic cell, as the second electrode have the PEDOT set: PSS and FTO. The deposition of the organic layer of P3HT was through spin coating and aerospray technique was used for the PEDOT:PSS, using air as propellant, both organic layers were subjected to heat treatment. Organic photovoltaic devices containing TiO_2 P3HT and main layers showed excellent results given the simplicity of preparation. The results obtained by these devices have been improved with the addition of umbelliferone molecule belonging to the family of coumarins, such as the doping element in the PEDOT layer: PSS. Electrical measurements were performed in organic cells to determine its photovoltaic behavior, these measurements were performed in two situations without light incidence and light incidence. In addition to the electrical characterization measurements were also performed to assess morphological and chemical properties of the layers of TiO_2 by scanning electron microscopy and EDS technique.

Sumário

1	Introdução	18
1.1	Justificativa e Objetivos	24
1.2	Estrutura da Tese	25
2	Fundamentação Teórica	26
2.1	Polímeros Conjugados	26
2.2	Absorção, Fotogeração e Fotocondutividade	41
2.3	Condutividade em Polímeros	46
2.4	Estrutura e funcionamento de dispositivos optoeletrônicos orgânicos	50
2.5	PEDOT:PSS	57
2.5.1	Propriedades Físicas do PEDOT:PSS	59
2.6	Confecção de Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos	61
2.7	Caracterização dos Dispositivos Fotovoltaicos	62
2.7.1	Medidas de eficiência quântica externa (IPCE)	63
2.7.2	Curvas I x V	64
2.7.3	Diagrama do Circuito Equivalente	68
3	Filmes Nanoestruturados de Dióxido de Titânio	70
3.1	Propriedades do Dióxido de Titânio	70
3.1.1	Síntese do Dióxido de Titânio	73
3.1.2	Dióxido de Titânio em Células Solares	80
3.2	Nanoestruturas de Dióxido de Titânio	84
3.3	Oxidação do Ti Metálico	85

3.3.1	Caracterização dos Filmes de Dióxido de Titânio por MEV	87
3.3.2	Caracterização do Dióxido de Titânio pela técnica EDS	92
4	Fabricação e Caracterização das Células Fotovoltaicas	96
4.1	Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos em Estrutura Invertida Contendo Dióxido de Titânio.	96
4.2	Curvas de Corrente <i>versus</i> Tensão	99
5	Modificação da Camada de PEDOT:PSS através de Agente Dopante da Família das Cumarinas	108
5.1	Combinação PEDOT:PSS com Umbiliferona	108
5.1.1	Morfologia	109
5.2	Curvas I x V para Dispositivos Contendo Umbeliferona.	112
6	Conclusão	121
A	Anexo 1 – Artigos	127
B	Anexo 2 – Dados Técnicos dos Materiais Utilizados	130
	Bibliografia	134

Lista de Figuras

1.1	Possibilidade de aplicações com materiais poliméricos, adaptado da Referência[34].	21
1.2	Publicações de trabalhos com células solares orgânicas. Fonte: Autor. . . .	22
1.3	Exemplos de alguns materiais conjugados empregados na confecção de células solares orgânicas. Adaptado da referência[44].	23
2.1	Densidade de probabilidade associada aos orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$. Fonte: Autor.	27
2.2	Densidade de probabilidade associada aos orbitais híbridos do tipo (A) sp^2 e (B) sp^3 . Fonte: Autor.	28
2.3	Orbitais ligantes e antiligantes. Fonte: Autor.	32
2.4	A combinação de diversos orbitais moleculares HOMO e LUMO representada: A) na molécula de benzeno e B) na cadeia do poli(p-fenileno-vinileno) PPV. Figura adaptada da referência [45].	34
2.5	Densidades de estados para as moléculas de (A) ciclopentadieno e (B) tiofeno. Fonte: Autor.	35
2.6	A combinação de diversos orbitais moleculares HOMO e LUMO representada por uma distribuição gaussiana de estados. Defeitos estruturais causam a formação de estados intermediários dentro da banda proibida. Figura adaptada da referência[49].	37

2.7	Densidades de estados obtidas através da função de Green retardada para cadeias lineares contendo A) $N = 4$, B) $N = 8$ e C) $N = 16$ átomos de carbono, evidenciando a diminuição do gap com o aumento de N . Fonte: Autor.	39
2.8	Representação dos segmentos conjugados em uma cadeia polimérica. Figura adaptada da referência [44].	39
2.9	Representação dos diagramas de banda com as <i>quasi</i> -partículas: pólaron positivo A), pólaron negativo B) e bipólarons positivo C) e negativo D). Figura adaptada da referência [44]	40
2.10	Espectros de absorção e fotoluminescência típicos para um polímero conjugado. Figura adaptada da referência [56]	42
2.11	Curvas de potencial e níveis vibrônicos no processo de absorção, de 1 para 2, e emissão, de 3 para 4, de <i>Frank-Condon</i> adaptado da referência [44]. . .	43
2.12	Diferentes transições ocorrendo em uma molécula conjugada. A letra S representa as transições para éxcitons singletos e a letra T para éxcitons tripletos. Figura adaptada da referência [60].	45
2.13	Diagrama de bandas para um sólido amorfo. Representação do transporte por tunelamento <i>hopping</i> , em que E_F é a energia de Fermi e R a distância espacial entre estados. Figura adaptada da referência [69].	47
2.14	Representação dos contatos <i>Schottky</i> e <i>Ôhmico</i> , parte superior e inferior da Figura, respectivamente. ϕ_m e ϕ_p são as funções trabalho para o metal e o polímero, respectivamente; E_{Fm} e E_{Fp} são os níveis de Fermi para o metal e o polímero; NV é o nível de vácuo e d é a distância do acúmulo de cargas em relação à interface. Figura adaptada da referência [71]	49
2.15	Representação da estrutura do dispositivo em corte transversal, nessa vista é representado a região ativa onde ocorre a conversão de luz em portadores de carga. Fonte: Autor.	51

2.16	Diagrama de níveis de energia para o dispositivo orgânico. Quando sob iluminação são formados éxcitons que serão dissociados em portadores de cargas e^- e h^+ , que serão coletados pelos eletrodos. Lembrando que ϕ_1 é a função trabalho do eletrodo E_1 , ϕ_2 é a função trabalho do eletrodo E_2 , χ é a eletroafinidade, I_p é o potencial de ionização e E_g é a energia do gap. Figura adaptada da referência [69].	52
2.17	Distribuição de intensidade luminosa em um dispositivo multicamadas em duas situações: Camada ativa constituída com material polimérico B) e Camada ativa constituída de uma material polimérico e um aceitador de elétrons A). Figura adaptada da referência[76].	53
2.18	Representação da heterojunção em um dispositivo mostrado em corte transversal, parte superior da Figura, e os níveis energéticos das camadas, parte inferior da Figura. Fonte: Autor.	55
2.19	Representação da heterojunção em um dispositivo mostrado em corte transversal em A). Em B) é representado a estrutura do C60 um dos principais materiais utilizados como aceitador de elétrons na estrutura de heterojunção. Fonte: Autor.	56
2.20	Estrutura conjugadas. Figura adaptada da referência[88].	58
2.21	Exemplo de uma curva I x V para um dispositivo fotovoltaico orgânico quando ele está sob iluminação, na curva pontilhada, e no escuro, na linha contínua. Figura adaptada da referência [60].	64
2.22	Diagrama de bandas simplificado para uma célula fotovoltaica orgânica, tendo como eletrodos ITO e alumínio e, entre eles, um polímero conjugado como camada ativa em relação ao nível de vácuo (n.v.). Em A) materiais antes do contato físico, em B) tem-se a característica de um diodo, em C) a tensão aplicada se iguala ao potencial de <i>built in</i> , condição de banda plana, e em D) a tensão aplicada é muito maior que o potencial de <i>built in</i> , resultando em uma corrente elétrica. Figura adaptada da referência [69]. . .	65

2.23	Comparativo entre duas situações na eficiência de conversão, no caso da região quadrada I_{sc} e V_{oc} não são proporcionais e $FF = 1$. No caso da curva tracejada I_{sc} e V_{oc} $FF = 0,25$ ou 25% de eficiência. Figura adaptada da referência [60].	67
2.24	Diagrama do circuito equivalente para uma célula solar orgânica, nele são representados a fonte de corrente I_L gerada pela luz, um diodo responsável pelo comportamento não linear da corrente versus tensão, um resistor em série R_S e um resistor em paralelo R_P . Ligado ao circuito temos uma resistência de carga R_C que provoca uma queda de tensão V . Figura adaptada da referência [60].	69
3.1	Dióxido de titânio em forma de pó. Fonte Autor.	72
3.2	Estruturas cristalinas do dióxido de titânio: A) Anatase, B) Rutilo e C) Broquita.	73
3.3	Diagrama esquemático da célula eletroquímica contendo os eletrodos parcialmente imersos no eletrólito.	75
3.4	Imagens de MEV de nanotubos de TiO_2 obtidos por diferentes rotas eletroquímicas. Em A) estrutura típica obtida com eletrólitos contendo HF, B) eletrólito de glicerol e flúor e C) eletrólito de etilenoglicol e flúor. Nos <i>inset</i> s superiores vista superior dos nanotubos e <i>insets</i> inferiores vista da base dos nanotubos. Em D) são mostrados nanotubos obtidos pela técnica RBA(<i>rapid breakdown anodization</i>) esse tubos crescem em grupos desorganizados em elevados potenciais. Figura adaptada da referência [141].	78
3.5	Curva típica de densidade de corrente versus tempo do processo de anodização, CO representa a curva para o óxido compacto e PO para o óxido poroso[139].	79
3.6	Estrutura da célula baseada em corante A) e seu respectivos níveis energéticos B) adaptada da referência[144].	80
3.7	Comparação esquemática de dois dispositivos contendo TiO_2 plano e poroso, adaptado da referência [150].	83

3.8	Disposição dos eletrodos no interior da célula eletroquímica A) em B) são mostrados os eletrodos, a esquerda a lâmina de inox e a direita a lâmina de titânio. Fonte: Autor.	86
3.9	Lâminas de Ti metálico após processo de oxidação em célula eletroquímica. Fonte: Autor.	87
3.10	Comparativo em duas magnificações da superfície de titânio metálico. Em A) um aumento de 1000x e em B) um aumento de 50.000x. Fonte: Autor.	88
3.11	Comparativo das nanoestruturas obtidas pelo processo eletroquímico em diferentes tempos e potenciais aplicados. Fonte: Autor.	89
3.12	Comparativo entre uma região não oxidada, imagem A, e regiões oxidadas, imagens de B a C. Fonte: Autor.	90
3.13	Comparativo entre superfície do Ti oxidada por trinta minutos em um potencial de 20 V, imagem A), e oxidada por 15 minutos em um potencial de 20 V, imagem B). Fonte: Autor.	91
3.14	Oxidação de Ti em potencial de 25 V por 15 minutos, mostrado nas imagens A) e B), e por 30 minutos, em C) e D). Fonte: Autor.	92
3.15	Espectros de EDS para duas regiões da lâmina: A) não oxidada e B) oxidada. Fonte: Autor.	94
3.16	Mapa elementar obtido pela técnica EDS para o TiO_2 na imagem é mostrado a distribuição do A) silício, B) titânio, C) oxigênio e D) carbono. Fonte: Autor.	95
4.1	Diagrama esquemático em corte transversal da estrutura apresentada pelo dispositivo. Fonte: Autor.	97
4.2	A) Esquema em corte transversal da estrutura apresentada pelo dispositivo e B) imagens de dispositivos construídos. Fonte: Autor.	99
4.3	Diagrama esquemático para medidas de I x V dos dispositivos mostrando as imagens do aparelho na parte superior e o digrama esquemático das medidas na parte inferior. Fonte: Autor.	100

4.4	Dispositivo com TiO_2 poroso oxidado por 15 minutos A) e por 30 minutos B) ambos por um potencial de 20 V. Fonte: Autor.	101
4.5	Curvas I x V para dispositivos com camada ativa de P3HT depositado a A) 900 rpm, B) 1200 rpm e C) 1500 rpm, a concentração utilizada nas camadas ativas foi de 5 mg/ml. Para esses dispositivos os valores de V_{oc} e I_{sc} são de 0,47 V e 12,8 μA para A), 0,45 V e 20,9 μA para B) e de 0,56 V e $I_{sc} = 27,0 \mu A$ para C). Em D) é representado curvas I x V para uma célula solar ideal. Fonte: Autor.	103
4.6	Curvas I x V para dispositivos com camada ativa de P3HT depositado a A) 900 rpm, B) 1200 rpm e C) 1500 rpm, a concentração utilizada nas camadas ativas foi de 5 mg/ml. Para esses dispositivos os valores de V_{oc} e I_{sc} são de 0,42 V e 14,2 μA para A), 0,40 V e 11,6 μA para B) e de 0,27 V e $I_{sc} = 12,8 \mu A$ para C). Em D) é representado curvas I x V para uma célula solar ideal. Fonte: Autor.	105
4.7	Dispersão dos valores obtidos de V_{oc} e I_{sc} para os dispositivos fabricados. Fonte: Autor.	107
5.1	Forma estrutural da Umbeliferona imagem retirada do anexo 2.	109
5.2	Morfologia da umbeliferona em duas ampliações diferentes. Fonte: Autor. .	110
5.3	Morfologia da umbeliferona combinada com o PEDOT:PSS e em diferentes proporções solubilizada em etanol. Em A) tem-se PEDOT:PSS sem a presença de umbeliferona, nas imagens de B) a D) solução de umbeliferona em etanol. Fonte: Autor.	111
5.4	Representação da estrutura das células solares com umbeliferona, em A) as estrelas representam os cristais de umbeliferona dispersos no PEDOT:PSS e em B) uma imagem dos dispositivos finalizados, bem como uma escala de tamanho. Fonte: Autor.	112
5.5	Representação de quatro curvas I x V para cada uma das concentrações de umbeliferona usadas em dispositivos, em A) com 1,0 mg/ml, B) com 5,0 mg/ml, C) com 10 mg/ml e D) com 0,5 mg/ml. Fonte: Autor.	113

5.6	Comparativo entre condutividade elétrica e concentração de umbeliferona nos filmes de PEDOT:PSS. Fonte: Autor.	116
5.7	Concentração de umbeliferona <i>versus</i> A) I_{sc} , B) V_{oc} e C) η , apenas para as concentrações de umbeliferona utilizadas para a confecção dos dispositivos. Fonte: Autor.	117
5.8	Espectro de RMN comparativo entre a molécula de umbeliferona, mostrada em 1, e combinada com o PEDOT:PSS mostrada em 2. Fonte: Autor. . . .	118

Lista de Tabelas

3.1	Composição elemental máxima % em ligas de Ti comercialmente puros por grau.	85
3.2	Parâmetros de oxidação das lâminas de titânio metálico.	87
4.1	Comparativo entre tempos de oxidação e tensão de circuito aberto e corrente de curto circuito.	102
4.2	Resumo de parâmetros obtidos para um conjunto de células solares orgânicas, representadas por (Am) e comparados a velocidade de rotação (rpm) e a concentração do filme polimérico de P3HT (mg/ml).	104
5.1	Comparativo entre algumas células solares orgânicas confeccionadas com diferentes concentrações de umbeliferona.	114

Capítulo 1

Introdução

Nos últimos 60 anos ocorreu um aumento substancial no consumo de recursos naturais devido aos avanços tecnológicos nas mais diversas áreas, com o consequente aumento na produção de bens de consumo, elevando consideravelmente a demanda por produção de energia e gerando grandes problemas econômicos e ambientais.

As principais formas de geração de energias renováveis são eólica, solar, das marés, biogás e biocombustíveis, sendo que algumas delas estão em estágios iniciais de produção e pesquisa, como são os casos da geração de energia pelas marés, os biocombustíveis e o biogás. Considerando que a incidência de energia solar sobre a superfície terrestre chega a 120 petawatts, o que equivale a três ordens de grandeza maiores do que a população do planeta precisará em algumas décadas, talvez em séculos [1][2], percebe-se o grande potencial deste tipo de produção de energia. Atualmente, os principais usos da conversão da energia solar são o aquecimento de água e a conversão em energia elétrica por meio de painéis solares, ou fotovoltaicos. O uso desses painéis teve início como demanda para suprir a geração em pequena escala para centrais telefônicas, substituindo o uso de baterias.

O efeito fotovoltaico foi observado pela primeira vez em 1839 por Edmond Becquerel, que percebeu o aparecimento de uma diferença de potencial entre placas metálicas mergulhadas em um eletrólito sob iluminação. Nos laboratórios *Bell*, foi produzida a primeira célula solar, que consistia de silício cristalino dopado com gálio e lítio, criando uma

junção p – n. Essa célula tinha eficiência de conversão de aproximadamente 1%. Posteriormente, foram construídas células solares empregando outros materiais, como fósforo, boro e arsênio, permitindo aumentar a eficiência de conversão para valores próximos de 6%, correspondendo a um ganho de 6 vezes em relação às primeiras[4].

A partir de 1958 os painéis solares foram utilizados pela primeira vez em satélites, apenas como sistema de *back up* no *Vanguard I*, dada a resistência da NASA na utilização de tal fonte de energia. No entanto, o sistema fotovoltaico precisou entrar em operação, devido a uma falha no sistema de baterias, mantendo o satélite ativo por 8 anos, muito além das expectativas. Tal demonstração fez com que as células solares se tornassem a principal fonte energética em satélites e motivou um aumento substancial nas pesquisas voltadas para a melhoria na eficiência de conversão com o emprego de outros materiais na confecção das células e, conseqüentemente, para o barateamento de todos os processos envolvidos [4]. O desenvolvimento do campo de células solares permitiu a criação e o desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos baseados em materiais diversos.

Além das células solares baseadas em silício existem aquelas que combinam elementos da tabela periódica que por si só não apresentam propriedades semicondutoras, mas que através da estruturação na forma de filmes finos produz um material fotovoltaico [1][3]. Essas células são conhecidas como CIGS, sigla formada com os nomes dos seguintes elementos combinados: cobre, índio, gálio e selênio. Existem ainda as células de telureto de cádmio (CdTe) e as que combinam cobre, zinco, ferro, estanho e enxofre, conhecidas como CZTS. O objetivo principal de desenvolvimento de filmes finos fotovoltaicos é a obtenção de módulos de conversão solar flexíveis, permitindo diversificar a geometria das células. Outrossim, no caso das células CZTS um objetivo adicional é substituição de elementos como gálio, índio e cádmio por elementos mais abundantes na crosta terrestre e com menor grau de toxicidade. Os atuais painéis fotovoltaicos de silício policristalino produzidos comercialmente apresentam eficiências de conversão na faixa de 15 a 25 %, enquanto que as células CIGS obtêm valores de 22% obtido em laboratório, as células CZTS apresentam valores de até 13% e as células de CdTe ficam próximas de 22%.

No presente, as células baseadas em filmes finos de CdTe, CIGS e CZTS atendem

a demanda de fontes energéticas renováveis, não poluentes e flexíveis, o que permite adaptação a superfícies curvas. Contudo, a fabricação de células baseadas em filmes de CdTe, CIGS e CZTS envolve tratamentos em temperaturas próximas a 400°C ou maiores, e devem ocorrer em ambientes inertes ou em alto vácuo, para evitar deposição de contaminantes juntamente com as camadas, o que demanda processos complexos e caros em ambientes controlados [5].

Além das células solares baseadas nos materiais acima citados, existem aquelas conhecidas como células solares orgânicas, as quais são desenvolvidas utilizando materiais orgânicos, que usualmente combinam flexibilidade e propriedades fotovoltaicas. Os estudos de características de fotoconversão em materiais orgânicos remontam ao início do século XX, com relatos de fotocondutividade em cristais de antraceno iluminados por luz ultravioleta [6]. Com exceção de alguns estudos pontuais ocorridos na primeira metade do século XX, as investigações de fotocondutividade e fotoconversão em materiais orgânicos somente ganharam maior atenção a partir de 1977, quando Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid and Hideki Shirakawa estudaram a mudança da fotocondutividade no poliacetileno dopado com iodo. Esse trabalho seminal, pelo qual os referidos pesquisadores foram laureados com o Prêmio Nobel de Química do ano 2000, efetivamente iniciou as pesquisas com polímeros condutores, permitindo assim a criação das células solares completamente flexíveis[7][8]. Foi demonstrado que a faixa de condutividade em polímeros pode variar desde valores típicos para bons isolantes (10^{-10} S/m) até a faixa de condutores metálicos (10^3 S/m).¹

No início dos anos de 1980, foram confeccionados os primeiros dispositivos fotovoltaicos contendo materiais poliméricos que atuaram como camada ativa[9]–[12]. Na década seguinte, essa tendência se intensificou e o número de trabalhos teve um aumento expressivo, entre os quais se destacaram aqueles sobre diodos[14]–[17], transistores[18]–[20], OLEDs[21]–[25], lasers[26][27], fotodiodos[28]–[31] e baterias [32][33]. A Figura 1.1 resume algumas possibilidades de aplicação para esses materiais, que também são co-

¹Condutividade elétrica de um material é a razão entre a densidade de corrente elétrica (medida em A/m²) que flui através da seção reta de uma amostra de material e a intensidade de campo elétrico aplicado à amostra (em V/m), definindo o caráter elétrico de um dado material, e sua unidade é o Siemens por metro (S/m). Ela permite classificar os materiais como condutores, semicondutores e isolantes.

nhedidos como “metais sintéticos”. Alguns dos exemplos de aplicação citados na Figura 1.1[34], podem ser encontrados em dispositivos eletrônicos comerciais tais como, displays de câmeras digitais, celulares e TV’s[35][36].

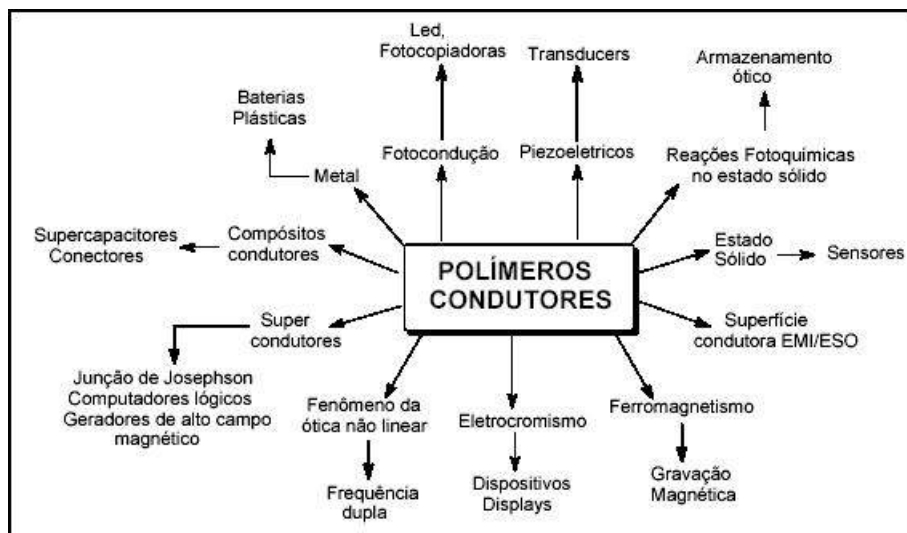


Figura 1.1: Possibilidade de aplicações com materiais poliméricos, adaptado da Referência[34].

O número de trabalhos investigando células solares orgânicas teve um aumento expressivo nos últimos anos, conforme mostra a Figura 1.2, que ilustra o número de publicações de trabalhos envolvendo o assunto de células solares orgânicas.

Os trabalhos envolvendo células solares orgânicas têm investigado desde possibilidades de novas arquiteturas de dispositivos [37]-[40] até a síntese e utilização de novos materiais poliméricos conjugados[41]-[43]. Esses materiais apresentam alternância de ligações químicas covalentes duplas e simples ao longo da cadeia polimérica, o que lhes confere a característica de fotocondutividade. Um polímero dessa classe que merece destaque por ser muito utilizado é o poli(3hexiltiofeno), conhecido pela abreviação P3HT. Sua unidade fundamental é o tiofeno, uma molécula cíclica em forma de pentágono regular, com um átomo de enxofre substituindo um átomo de carbono. Para sua síntese em cadeias poliméricas são adicionadas grupamentos laterais com até seis átomos de carbono para torná-lo solúvel em ampla gama de solventes orgânicos, como o clorofórmio, o tolueno e a dimetilformamida. A adição de cadeias laterais curtas é feita na maioria das sínteses dos polímeros conjugados, facilitando sua solubilidade em solventes orgânicos. Por exemplo,

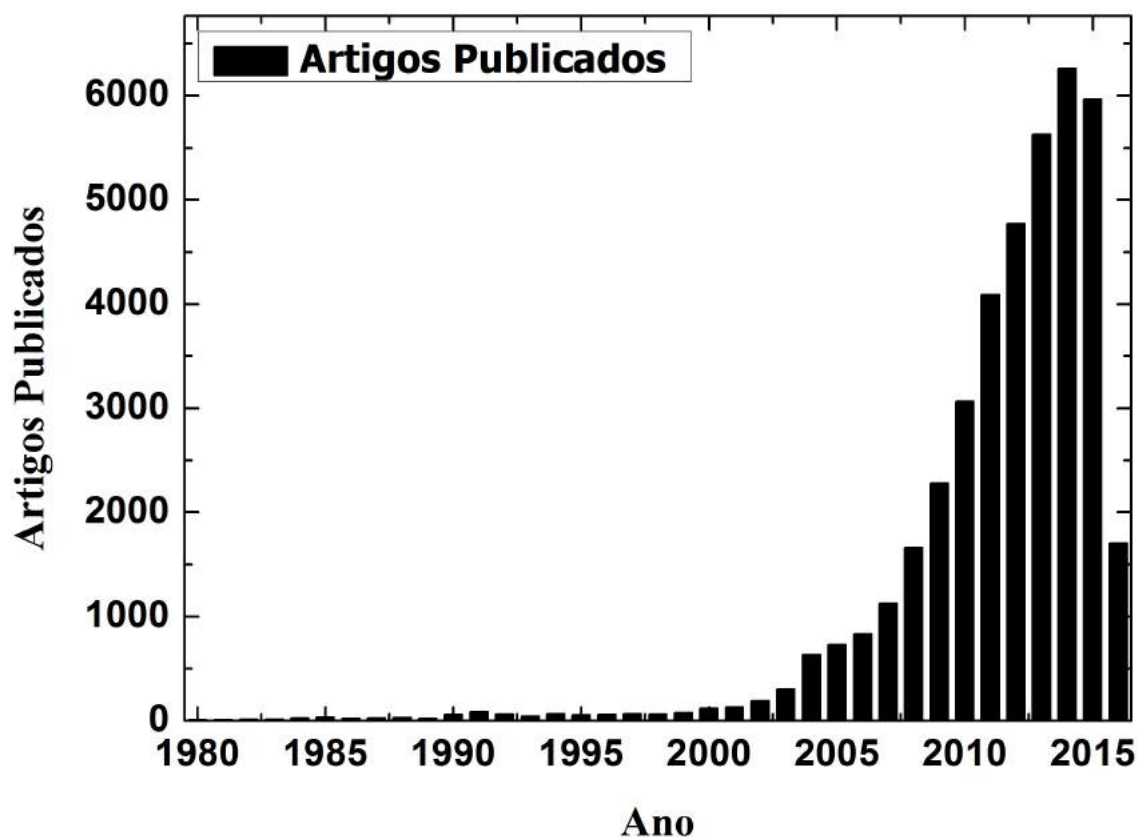


Figura 1.2: Publicações de trabalhos com células solares orgânicas. Fonte: Autor.

o fulereno conhecido como C60, é uma macromolécula inorgânica empregada como dopante para outros polímeros conjugados, permitindo o aumento de eficiência de conversão fotovoltaica em dispositivos orgânicos. Todavia, essa molécula é praticamente insolúvel na maioria dos solventes orgânicos. A solução do problema é a adição de um grupamento lateral ao C60, possibilitando a criação do material conhecido como PCBM, que é solúvel na maioria dos solventes orgânicos.

A Figura 1.3[44] mostra a estrutura de algumas cadeias de polímeros conjugados e as ramificações responsáveis pela solubilidade em solventes orgânicos. Apesar dos materiais conjugados apresentarem propriedades desejáveis para fabricação de células solares, tais como facilidade em seu processamento e flexibilidade, seus valores de eficiência de

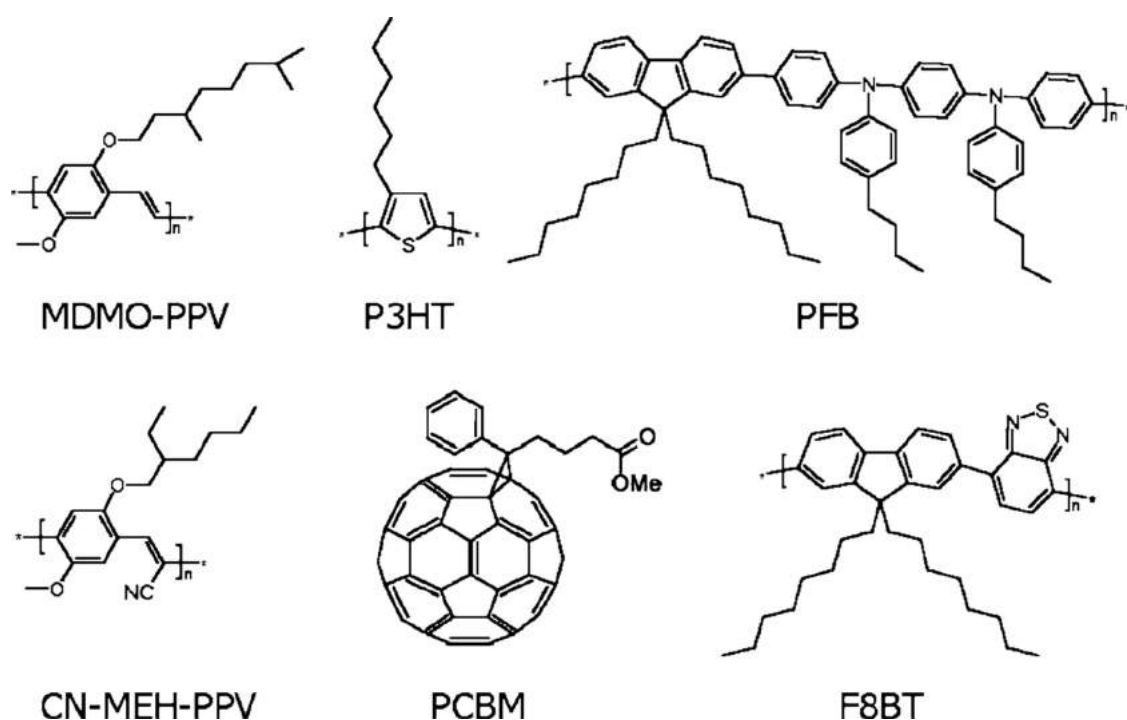


Figura 1.3: Exemplos de alguns materiais conjugados empregados na confecção de células solares orgânicas. Adaptado da referência[44].

conversão fotovoltaica são baixos, se comparados aos materiais empregados nas células inorgânicas. Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos comercialmente disponíveis atualmente, baseados em polímeros conjugados dopados com PCBM, apresentam eficiências que chegam a 12%, em contraste com o caso das células de silício, que tem eficiências típicas ao redor de 15%, outrossim. Se a comparação for feita com dispositivos utilizando apenas cadeias conjugadas, a diferença é ainda maior, pois essas apresentam eficiências de 3 a 5%. Pode-se atribuir essas diferenças nos valores de eficiência ao baixo valor de mobilidade que os portadores de carga possuem nos polímeros conjugados, quando comparado às mobilidades típicas encontradas em semicondutores inorgânicos cristalinos. Outros fatores que contribuem para a baixa eficiência são a existência de armadilhas de carga e impurezas, que afetam o processo de fotogeração da corrente elétrica.

1.1 Justificativa e Objetivos

No atuais dispositivos fotovoltaicos é necessário acrescentar materiais que tenham a função de agente dopante para aumentar a sua eficiência de conversão. Nesse sentido, utiliza-se tipicamente o C60 ou PCBM como dopante para os polímeros conjugados. A combinação desses materiais com as camadas poliméricas requer processos caros, e muitas vezes, ambientes limpos para evitar a presença de contaminantes. Portanto, justifica-se a busca por novos processos e materiais que permitam a confecção de células solares orgânicas mais simples e economicamente viáveis. Nesse contexto o presente trabalho propõe o estudo de método alternativo, que busca criar uma camada aceitadora de elétrons baseada em dióxido de titânio nanoestruturado, desse modo criando uma rede interpenetrante que maximiza a área ativa dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Cabe ressaltar que o dióxido de titânio é um material de síntese e tratamento relativamente mais simples do que o PCBM, sendo não tóxico e amplamente compatível com cadeias poliméricas orgânicas.

Objetivo Geral

Confeccionar células solares com estrutura invertida, baseadas em polímeros conjugados depositados sobre um filme fino de dióxido de titânio nanoestruturado, utilizando um processo simples e reprodutível. Pretende-se empregar como parte integrante da célula materiais de baixo custo e abundantes na natureza, para que atuem como alternativa ao C60 e ao PCBM.

Objetivo Específicos

Como objetivos específicos para o presente trabalho podem ser citados os seguintes itens:

- Converter titânio metálico em dióxido de titânio nanoestruturado por meio de processos eletroquímicos para obter uma camada aceitadora de elétrons e que permita a obtenção de nanoestruturas que possam ser alteradas mediante mudanças de

parâmetros da técnica.

- Caracterizar morfologicamente as nanoestruturas obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Utilizar a camada nanoestruturada na confecção de dispositivos fotovoltaicos orgânicos tendo como camada doadora de elétrons o polímero P3HT.
- Determinar a eficiência de conversão os dispositivos, avaliando a influência das nanoestruturas nesses parâmetros das células.
- Estudar e otimizar técnica de deposição dos filmes poliméricos.
- Desenvolver uma camada de *buffer* utilizando material de fácil processabilidade da família das cumarinas, para avaliar possível aumento da eficiência de conversão.

1.2 Estrutura da Tese

A presente tese está estruturada da seguinte maneira: No Capítulo 2 serão apresentados os principais fundamentos teóricos pertinentes para a compreensão do funcionamento e caracterização das células solares orgânicas. Dentre os tópicos, serão apresentados os princípios físicos associados aos polímeros conjugados e sua aplicação na confecção de dispositivos fotovoltaicos. No Capítulo 3, será abordada a obtenção de filmes finos de dióxido de titânio nanoestruturados utilizando processos eletroquímicos, enfatizando-se aspectos ligados à síntese eletroquímica e a caracterização morfológica dos filmes obtidos. No Capítulo 4, serão apresentados os resultados experimentais da confecção de dispositivos fotovoltaicos orgânicos em estrutura invertida, utilizando filmes finos de dióxido de titânio nanoestruturados como camada aceitadora de elétrons, dando especial ênfase à otimização dos parâmetros envolvidos na fabricação da célula. No Capítulo 5, o aumento de eficiência da conversão fotovoltaica será explorado através da otimização da camada de *buffer* utilizando uma cumarina como agente dopante. Finalmente, no Capítulo 6 serão apresentadas as conclusões e considerações finais, bem como perspectivas de continuidade do presente trabalho.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

Com a finalidade de permitir que o leitor compreenda os principais conceitos envolvidos no trabalho realizado sem a necessidade de recorrer a uma vasta literatura adicional, neste capítulo, os princípios físicos essenciais para a compreensão das propriedades dos polímeros orgânicos conjugados, bem como a topologia básica, o princípio de funcionamento e os principais parâmetros de caracterização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos serão apresentados.

2.1 Polímeros Conjugados

Polímeros conjugados caracterizam-se pela alternância das ligações simples e duplas, conhecidas como σ e π , respectivamente, entre os átomos de carbono da cadeia polimérica. A presença da ligação π confere aos polímeros conjugados suas propriedades fotofísicas e de condutividade elétrica, que pode em alguns casos, ser comparada à de alguns metais. Para compreender o que ocorre do ponto de vista físico-químico, considere como ponto de partida a expressão para um orbital atômico dada abaixo:

$$\psi_{nlm\alpha}(r, \theta, \varphi) = \langle r, \theta, \varphi | nml\sigma \rangle = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi)\chi_\alpha, \quad (2.1)$$

onde $n = 1, 2, 3, \dots$ é denominado número quântico principal, $l = 0, 1, \dots, n - 1$ é o número quântico de momento angular orbital, $m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$ é o número quântico

associado à projeção do momento magnético orbital em relação ao eixo z e $\alpha = \uparrow, \downarrow$ é a projeção do spin, (r, θ, φ) são as coordenadas espaciais no sistema esférico, $R_{nl}(r)$ é uma função radial associada à amplitude de probabilidade de encontrar um elétron na distância r a partir do núcleo atômico, $Y_l^m(\theta, \varphi)$ são as funções harmônicas esféricas e χ_α é um espinor de Pauli. Quanto maior o valor de n mais afastado do núcleo atômico, em média, encontra-se o elétron ocupando aquele dado orbital, e portanto menos fortemente ligado àquele átomo. Usualmente denota-se o número quântico $l = 0, 1, 2, 3..$ pelas letras $s, p, d, f...$, respectivamente.

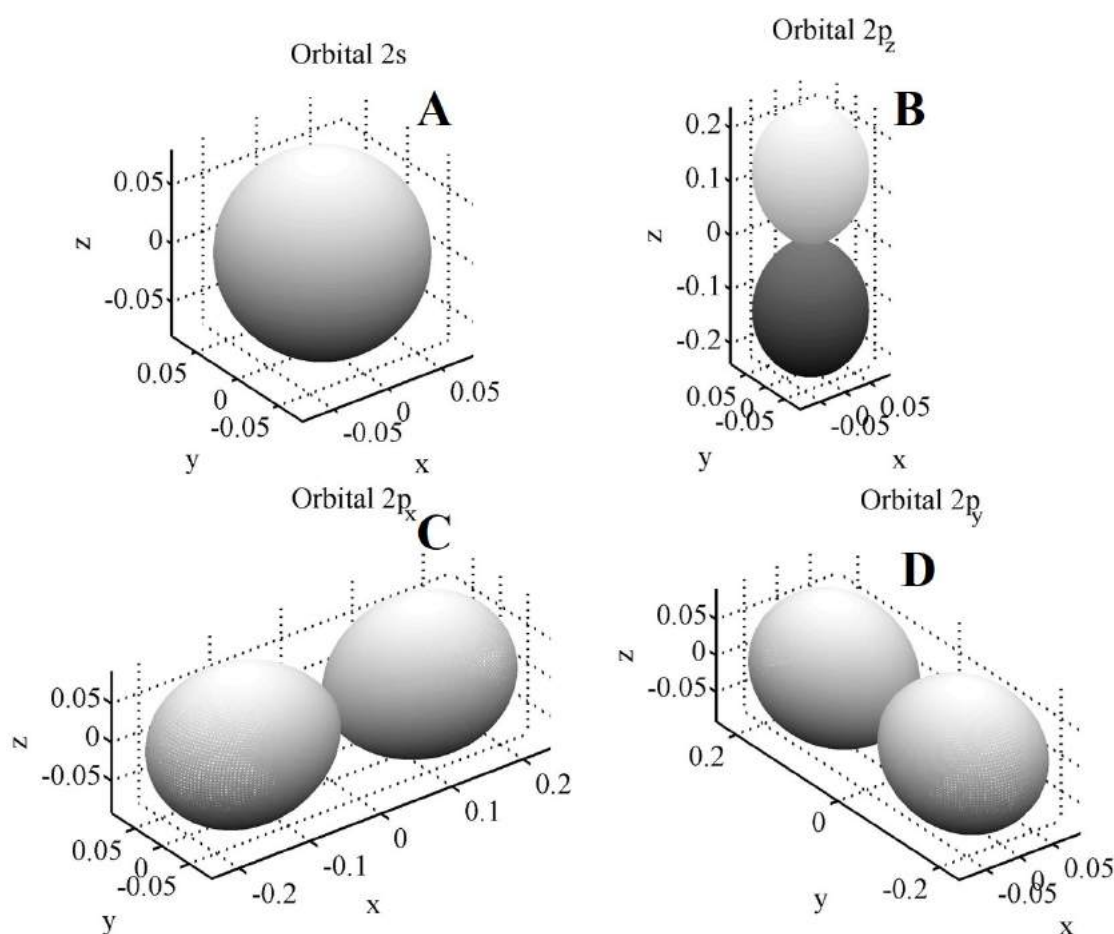


Figura 2.1: Densidade de probabilidade associada aos orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$. Fonte: Autor.

As cadeias poliméricas orgânicas conjugadas tem no carbono o seu elemento químico principal. A configuração eletrônica do carbono no estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^2$, mas devido à proximidade energética entre os orbitais $2s$ e $2p$, ocorre a formação de orbitais

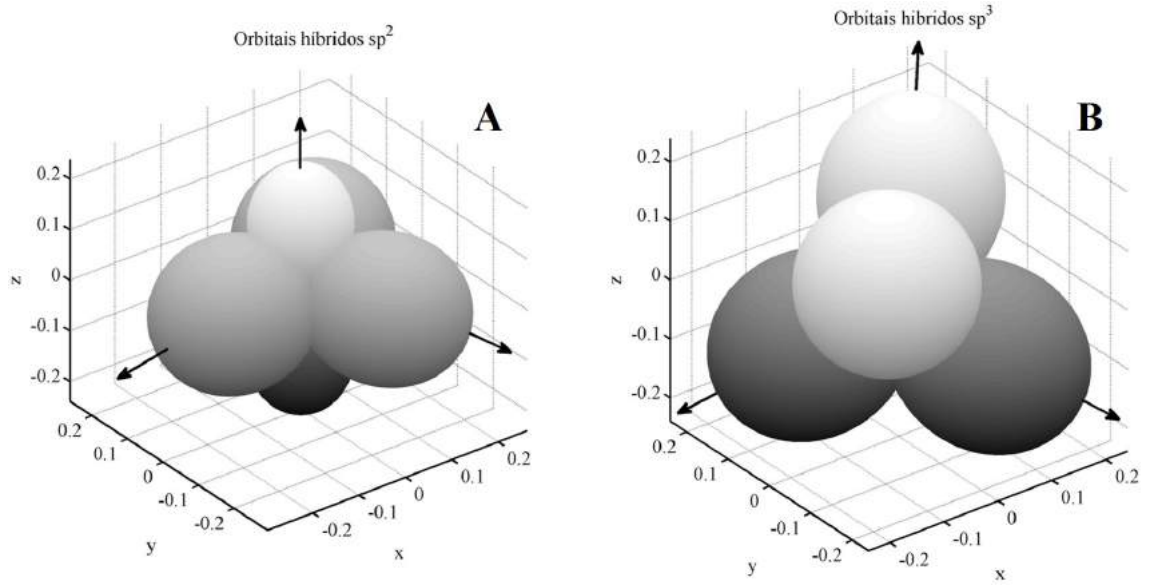


Figura 2.2: Densidade de probabilidade associada aos orbitais híbridos do tipo (A) sp^2 e (B) sp^3 .
Fonte: Autor.

atômicos híbridos para este átomo. No processo de hibridização os orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$, ilustrados na Figura 2.1 e cujas expressões matemáticas são dados abaixo¹,

$$\langle r, \theta, \varphi | 2s \rangle = R_{20}(r) Y_0^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}, \quad (2.2)$$

$$\langle r, \theta, \varphi | 2p_x \rangle = -R_{20}(r) \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_1^{+1}(\theta, \varphi) + Y_1^{-1}(\theta, \varphi)] = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi, \quad (2.3)$$

$$\langle r, \theta, \varphi | 2p_y \rangle = iR_{20}(r) \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_1^{+1}(\theta, \varphi) - Y_1^{-1}(\theta, \varphi)] = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi, \quad (2.4)$$

$$\langle r, \theta, \varphi | 2p_z \rangle = R_{20}(r) Y_1^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad (2.5)$$

misturam-se, dando origem a novos orbitais atômicos, ortonormais no espaço de Hilbert. Há três tipos de hibridização possíveis, denominadas sp , sp^2 e sp^3 , sendo as duas últimas as mais importantes. No caso da hibridização do tipo sp^2 , o orbital $2s$ se superpõe com

¹O número quântico de spin será omitido nas expressões para os orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ e nas que se seguirão. Cada um deles é duplamente degenerado devido ao spin eletrônico, que pode assumir as projeções \uparrow ou \downarrow , significando que caberia um total de 8 elétrons na camada $n = 2$.

os orbitais $2p_x$, $2p_y$, formando três novos orbitais,

$$|\psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle) , \quad (2.6)$$

$$|\psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(|s\rangle + |p_x\rangle - 2|p_y\rangle) , \quad (2.7)$$

$$|\psi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|s\rangle - |p_x\rangle) , \quad (2.8)$$

cujo ângulo entre eles no espaço real é de 120° , enquanto o orbital p_z não se mistura aos demais, sendo orientado espacialmente num eixo ortogonal ao plano formado pelos orbitais sp^2 . A Figura 2.2 A ilustra essa situação. No caso da hibridização do tipo sp^3 , o orbital $2s$ se superpõe a todos os orbitais $2p$,

$$|\psi_1\rangle = \frac{1}{2}(|s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle) , \quad (2.9)$$

$$|\psi_2\rangle = \frac{1}{2}(|s\rangle + |p_x\rangle - |p_y\rangle - |p_z\rangle) , \quad (2.10)$$

$$|\psi_3\rangle = \frac{1}{2}(|s\rangle - |p_x\rangle - |p_y\rangle + |p_z\rangle) , \quad (2.11)$$

$$|\psi_4\rangle = \frac{1}{2}(|s\rangle - |p_x\rangle + |p_y\rangle - |p_z\rangle) , \quad (2.12)$$

formando novos orbitais de simetria tetraédrica, com ângulo de aproximadamente 109° entre eles, conforme ilustrado na Figura 2.2B. A formação de orbitais moleculares do tipo σ é devida à interação entre orbitais híbridos sp^2 de átomos de carbono vizinhos ou então de qualquer ligação entre dois átomos de carbono vizinhos em que haja hibridização do tipo sp^3 . Já os orbitais moleculares do tipo π ocorrem exclusivamente devido aos orbitais p_z em átomos de carbono vizinhos, ambos hibridizados na forma sp^2 .

Indo adiante, considere a ligação química entre dois átomos de carbono hibridizados na forma sp^2 , que é a situação onde ocorrem ligações duplas. Negligenciando efeitos de spin e levando em conta apenas a interação de Coulomb entre um elétron de valência e dois átomos de carbono situados nas posições \mathbf{R}_1 e \mathbf{R}_2 , o Hamiltoniano para esse problema é dado abaixo:

$$\hat{H}_e = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{Z_{ef}e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|} + \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_2|} \right) , \quad (2.13)$$

onde $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ é o operador de momento do elétron, \mathbf{r} é a sua posição, e é o módulo da carga do elétron, m é a massa do elétron e ε_0 é a permissividade dielétrica do vácuo, $Z_{ef} \approx 4$ é o número atômico efetivo para os elétrons de valência, que enxergam os núcleos dos átomos de carbono blindados pelas respectivas camadas $1s^2$. Calculando-se os elementos de matriz $\langle\alpha|\hat{H}|\beta\rangle$ para os orbitais do tipo sp^2 e p_z podemos representar (2.13) na forma abaixo:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_\sigma & \Delta_\sigma & 0 & 0 \\ \Delta_\sigma^* & E_\sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_\pi & \Delta_\pi \\ 0 & 0 & \Delta_\pi^* & E_\pi \end{pmatrix}, \quad (2.14)$$

onde definem-se as seguintes energias:

$$E_\sigma = \langle sp^2, \mathbf{R}_1 | \hat{H}_e | sp^2, \mathbf{R}_1 \rangle = \langle sp^2, \mathbf{R}_2 | \hat{H} | sp^2, \mathbf{R}_2 \rangle, \quad (2.15)$$

$$\Delta_\sigma = \langle sp^2, \mathbf{R}_1 | \hat{H}_e | sp^2, \mathbf{R}_2 \rangle, \quad (2.16)$$

$$E_\pi = \langle p_z, \mathbf{R}_1 | \hat{H}_e | p_z, \mathbf{R}_1 \rangle = \langle p_z, \mathbf{R}_2 | \hat{H} | p_z, \mathbf{R}_2 \rangle, \quad (2.17)$$

$$\Delta_\pi = \langle p_z, \mathbf{R}_1 | \hat{H}_e | p_z, \mathbf{R}_2 \rangle, \quad (2.18)$$

$|sp^2, \mathbf{R}_j\rangle$ é um orbital do tipo sp^2 e $|p_z, \mathbf{R}_j\rangle$ é um orbital do tipo p_z , centrados no átomo de carbono $j = 1, 2$, e ainda tem-se que $\langle sp^2, \mathbf{R}_i | \hat{H}_e | p_z, \mathbf{R}_j \rangle \approx 0$, para quaisquer escolhas $i, j = 1, 2$, uma vez que os orbitais sp^2 são ortogonais aos orbitais p_z . Pode-se mostrar efetuando os cálculos que $E_\sigma \approx E_\pi = E_0$, correspondendo às energias de um elétron em um orbital de átomo de carbono isolado aproximadamente, enquanto que as energias de interação satisfazem a condição $|\Delta_\sigma| > |\Delta_\pi|$, devido ao fato de que os orbitais sp^2 que dão origem à ligação σ formarão um orbital molecular muito mais localizado do que o orbital molecular do tipo π , originado pelos orbitais atômicos do tipo p_z . A diagonalização do Hamiltoniano (2.14) leva às seguintes auto-energias:

$$E_\sigma^+ = E_0 + |\Delta_\sigma|, \quad (2.19)$$

$$E_\sigma^- = E_0 - |\Delta_\sigma|, \quad (2.20)$$

$$E_{\pi}^{+} = E_0 + |\Delta_{\pi}| , \quad (2.21)$$

$$E_{\pi}^{-} = E_0 - |\Delta_{\pi}| , \quad (2.22)$$

onde o sinal $-(+)$ corresponde a um orbital de menor(maior) energia e dito ligante(antiligante). Usualmente denotam-se os orbitais ligantes por σ e π , com energias E_{σ}^{-} e E_{π}^{-} , respectivamente, enquanto que os antiligantes são representados por σ^{*} e π^{*} , com energias E_{σ}^{+} e E_{π}^{+} , respectivamente. É fácil ver que, devido ao fato de que $|\Delta_{\sigma}| > |\Delta_{\pi}|$, a separação energética entre os orbitais σ e σ^{*} resultantes da ligação química entre os átomos de carbono será maior que aquela entre os orbitais π e π^{*} .

A Figura 2.3 ilustra os níveis de energia dos orbitais ligante e antiligante resultantes do compartilhamento de elétrons de valência entre dois átomos de carbono em uma ligação química do tipo covalente, que é característica das cadeias poliméricas. Deve-se notar que originalmente há 8 orbitais por átomo de carbono, sendo 6 do tipo sp^2 e 2 do tipo p_z , já considerada a duplicidade do spin, sendo que somente a metade em cada átomo está ocupada, uma vez que o carbono possui apenas 4 elétrons de valência (preenchimento de metade da camada de valência cujo número quântico principal é $n = 2$). Por conservação do número de graus de liberdade, ao formar a ligação química, ocorrerão 16 orbitais moleculares, sendo distribuídos de tal forma que 6 deles corresponderão aos orbitais ligantes do tipo σ , 2 aos orbitais ligantes π , 6 deles corresponderão aos orbitais antiligantes do tipo σ^{*} e 2 aos orbitais antiligantes π^{*} . Uma vez que dois átomos de carbono possuem ao todo 8 elétrons de valência, todos os orbitais ligantes σ e π estarão preenchidos, enquanto que os orbitais antiligantes estarão desocupados. Na formação de uma cadeia polimérica de N átomos os níveis discretos correspondentes aos orbitais σ , σ^{*} , π e π^{*} passam a se desdobrar em N novos níveis, formando bandas de energia contínuas no limite de $N \rightarrow \infty$, denominadas bandas σ , σ^{*} , π e π^{*} . O nível de Fermi para esse sistema ficará localizado no ponto médio entre as energias E_{π}^{+} e E_{π}^{-} . Novamente, por conta da condição $|\Delta_{\sigma}| > |\Delta_{\pi}|$, os níveis de energia da banda σ estarão bem mais abaixo do nível de Fermi do que os níveis de energia da banda π , e os níveis de energia da banda σ^{*} estarão bem mais acima do nível de Fermi do que os níveis de energia da banda π^{*} . Portanto os processos de

transporte e de fotocondutividade em baixas energias serão governados pelas bandas π e π^* .

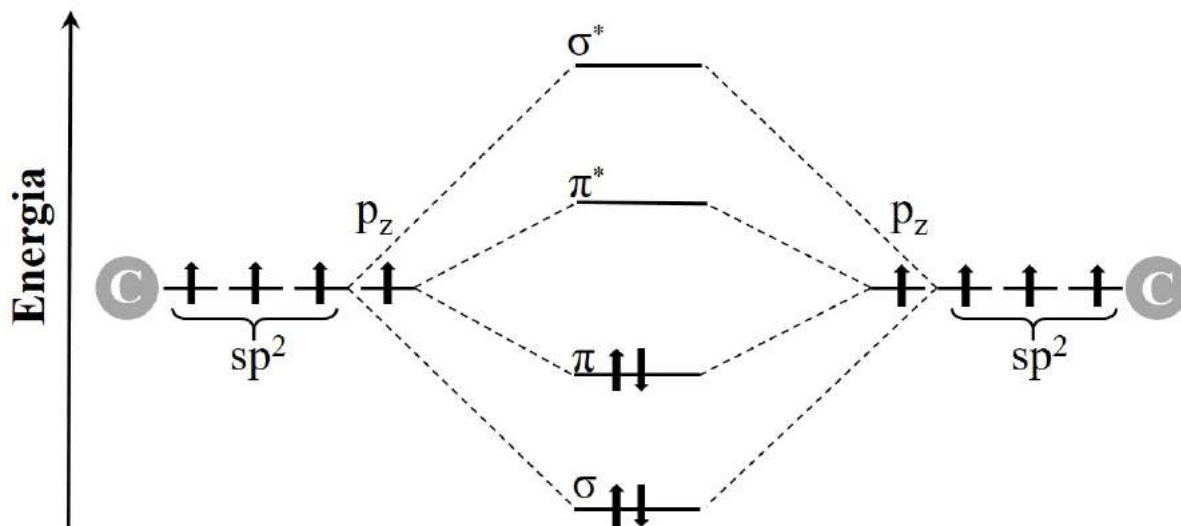


Figura 2.3: Orbitais ligantes e antiligantes. Fonte: Autor.

Em semicondutores orgânicos, o orbital ligante de mais alta energia ocupado é também conhecido como orbital molecular mais alto ocupado ou HOMO² e o orbital antiligante desocupado é conhecido como orbital molecular mais baixo desocupado ou LUMO³. A diferença entre a energia do LUMO e a energia do HOMO está associada ao gap de energia entre as bandas π e π^* de um polímero conjugado.

O sistema conjugado estável mais simples é a molécula de benzeno, que é constituída por 6 átomos de carbono e 12 átomos de hidrogênio, conforme ilustrado Figura 2.4 A. A ligação entre os átomos de carbono ocorre por meio de interações σ no plano de átomos de carbono. Nesse mesmo plano estão também outras ligações σ entre os orbitais 1s dos átomos de hidrogênio e os orbitais sp^2 restantes dos átomos de carbono. Perpendiculares a esse plano estão os orbitais p_z dos átomos de carbono. Os elétrons nesses orbitais ficam deslocalizados devido à equiprobabilidade de compartilhamento entre os átomos carbono da molécula e forma a ligação π que se espalha por toda a molécula de benzeno. Na chamada aproximação de *tight-binding* de primeiros vizinhos entre os átomos de carbono

²do inglês *highest occupied molecular orbital*

³do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*

considerando-se apenas os orbitais p_z , já que, conforme mencionado, as ligações σ são muito mais fortes e energeticamente estão mais abaixo do correspondente ao nível de Fermi, o Hamiltoniano toma a seguinte forma:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_0 & t & 0 & 0 & 0 & t \\ t & E_0 & t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t & E_0 & t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t & E_0 & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & E_0 & t \\ t & 0 & 0 & 0 & t & E_0 \end{pmatrix}, \quad (2.23)$$

onde E_0 é a energia do orbital p_z de um átomo de carbono e t é o parâmetro de *hopping*, indicando a propriedade de salto de um elétron entre dois átomos de carbono vizinhos. Resolvendo-se as auto-energias de (2.23) obtém-se para os níveis π os valores $E_1 = E_0 - 2t$ e $E_2 = E_3 = E_0 - t$, enquanto que para os níveis π^* têm-se $E_4 = E_5 = E_0 + t$ e $E_6 = E_0 + 2t$. Todos esses níveis são duplamente degenerados devido ao spin, gerando assim 12 orbitais moleculares distintos. Os 6 orbitais ligantes π vão contribuir para formação de uma densidade de estados semelhante a banda de valência, enquanto que os 6 orbitais antiligantes π^* vão contribuir para a formação de uma densidade de estados semelhantes a banda de condução em semicondutores inorgânicos. Na Figura 2.4 B observa-se a representação dos orbitais moleculares HOMO e LUMO. O gap tem valor aproximado de $E_g = E_4 - E_2 = 2t$.

Outra molécula cíclica de fundamental importância para o ramo dos polímeros conjugados é o tiofeno (C_4H_4S), sendo o monômero fundamental na obtenção do P3HT, este último muito utilizado em estudos de células solares orgânicas. De forma bastante simplificada, o Hamiltoniano dessa molécula, descrevendo apenas as ligações do tipo π , tem a forma que segue:

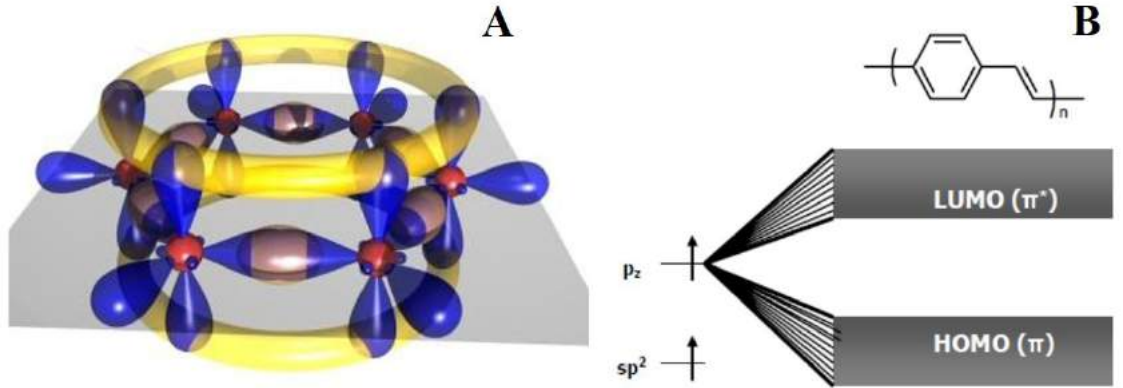


Figura 2.4: A combinação de diversos orbitais moleculares HOMO e LUMO representada: A) na molécula de benzeno e B) na cadeia do poli(p-fenileno-vinileno) PPV. Figura adaptada da referência [45].

$$\hat{H}_{C_4H_4S} = \begin{pmatrix} E & t' & 0 & 0 & t' \\ t' & 0 & t & 0 & 0 \\ 0 & t & 0 & t & 0 \\ 0 & 0 & t & 0 & t \\ t' & 0 & 0 & t & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.24)$$

onde E é o nível de energia dos orbitais p_z do enxofre relativamente aos níveis do carbono, $t' < t$ é o parâmetro de *hopping* da ligação $C-S$, enquanto que t corresponde ao *hopping* nas ligações $C-C$. Uma molécula cíclica similar composta apenas de átomos de carbono para fins de comparação é o ciclopentadieno (C_5H_6), cujo Hamiltoniano é dado abaixo:

$$\hat{H}_{C_5H_6} = \begin{pmatrix} 0 & t & 0 & 0 & t \\ t & 0 & t & 0 & 0 \\ 0 & t & 0 & t & 0 \\ 0 & 0 & t & 0 & t \\ t & 0 & 0 & t & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.25)$$

Esse caso simples permite compreender o que acontece quando uma impureza substitucional, nesse caso o enxofre, é colocada no lugar de um átomo de carbono. De acordo com a teoria do estado sólido, pode-se calcular a densidade de estados a partir da função

de Green [46][47] retardada, conforme as equações abaixo:

$$\hat{G}_R(E) = (E + i\eta - \hat{H})^{-1}, \quad (2.26)$$

$$D(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left[\text{Tr} \left(\hat{G}_R(E) \right) \right], \quad (2.27)$$

onde $\hat{G}_R(E)$ é a função de Green retardada, η é um parâmetro associado à relaxação dos níveis de energia e caso não hajam canais de relaxação pode ser feito um infinitésimo positivo para fins de cálculo, $D(E)$ é a densidade de estados no valor de energia E , Im denota a parte imaginária e Tr denota o traço de matriz.

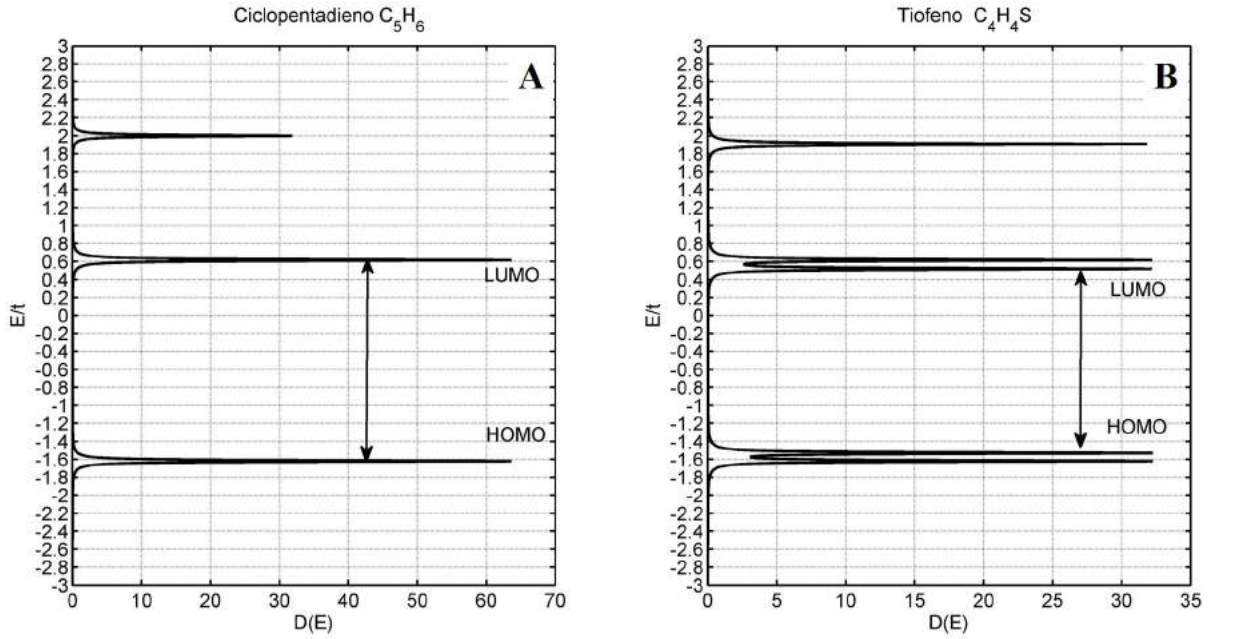


Figura 2.5: Densidades de estados para as moléculas de (A) ciclopentadieno e (B) tiofeno. Fonte: Autor.

A Figura 2.5 ilustra as densidades de estados na molécula de ciclopentadieno e na de tiofeno, utilizando apenas para fins ilustrativos os valores $t' = 0,9t$, $\eta = 0,02$ e $E = -0.1$. Observa-se que para molécula de ciclopentadieno, cuja densidade de estados está ilustrada na Figura 2.5(A), há dois níveis de energia duplamente degenerados, sem considerar ainda o spin, em $E/t = 0,6$ e $E/t = -1,6$, admitidos aqui como LUMO e HOMO, respectivamente, o que nos dá um gap da ordem de $E/t = 2,2$. Há ainda um

nível de energia superior em $E/t = 2$ que não apresenta degenerescência, a menos daquela devida ao spin. Pode-se perceber claramente o grau de degenerescência de cada nível a partir das amplitudes das densidades de estados. Ao substituir um átomo de carbono pelo enxofre fazendo assim a molécula de tiofeno, a densidade de estados toma a forma apresentada na 2.5(B). Note que aqueles níveis de energia antes degenerados, agora se separam, reduzindo o gap para próximo de $E/t = 2, 0$. A partir desse exemplo pode-se inferir que a introdução de impurezas ou a substituição de átomos de carbono em uma cadeia atua alterando o gap de energia, uma vez que algumas degenerescências no espectro de energias da molécula são removidas. Em muitas situações pode-se fazer a engenharia de moléculas ou cadeias poliméricas para fins de obter o gap desejado.

De forma geral, as cadeias poliméricas podem ser estudadas através de um Hamiltoniano *tight-binding* simplificado, com a seguinte forma:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_1 & -t_{12} & 0 & \dots & \dots & 0 \\ -t_{12}^* & E_2 & t_{23} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -t_{23}^* & E_3 & -t_{34} & \dots & 0 \\ 0 & 0 & -t_{34}^* & E_4 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & -t_{N-1,N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & -t_{N-1,N}^* & E_N \end{pmatrix}, \quad (2.28)$$

onde N é o número de átomos da cadeia, E_j é a energia do orbital atômico relevante no j -ésimo átomo da cadeia e $t_{j,j+1}$ é o parâmetro de *hopping* entre primeiros vizinhos, $j = 1, 2, \dots, N$. Se todos os átomos da cadeia são idênticos ou não há defeitos, pode-se assumir que $t_{j,j+1} = t$ e $E_j = E_0$ para qualquer j . Defeitos e impurezas podem ser tratados modificando os valores de energia E_j e *hopping* $t_{j,j+1}$ localmente. Em cadeias poliméricas conjugadas verificam-se estruturas de bandas similares aos dos semicondutores inorgânicos, como as do silício por exemplo. Os orbitais HOMO e LUMO são separados por gap de energia que possui valores de 1.5 a 3.5 eV, e são os principais determinantes das propriedades eletro-ópticas dos segmentos conjugados. Na fase condensada dos polímeros conjugados os orbitais são preservados nos segmentos conjugados[48]. Por

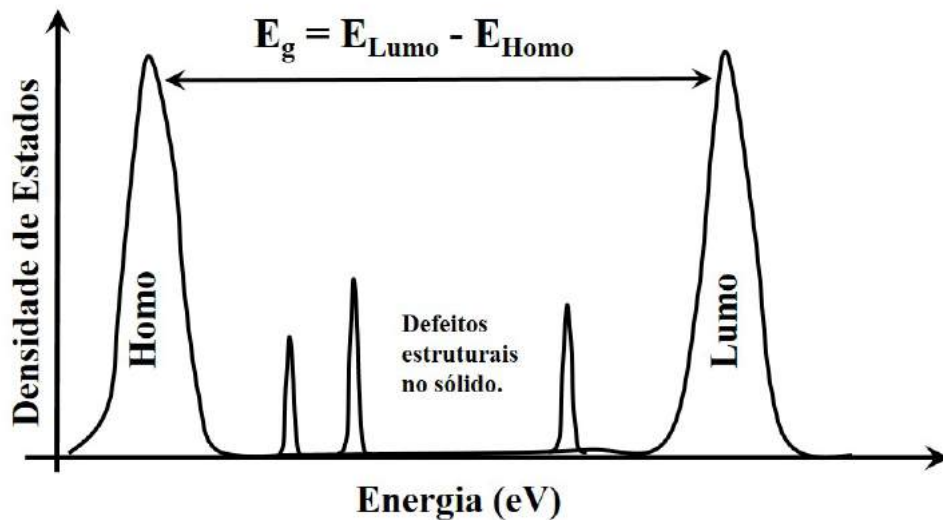


Figura 2.6: A combinação de diversos orbitais moleculares HOMO e LUMO representada por uma distribuição gaussiana de estados. Defeitos estruturais causam a formação de estados intermediários dentro da banda proibida. Figura adaptada da referência[49].

exemplo, um filme polimérico depositado conserva, em grande medida, as propriedades desses segmentos conjugados. Em materiais orgânicos pode-se considerar a distribuição de estados HOMO e LUMO por meio de uma gaussiana[49], como representado na Figura 2.6. Defeitos como quebras, impurezas substitucionais, enovelamentos e isomerizações nas cadeias manifestam-se introduzindo níveis de energia no interior do gap entre os níveis HOMO e LUMO, e são ilustrados esquematicamente também na Figura 2.6

Do exposto acima, pode-se concluir que as principais propriedades dos filmes poliméricos serão determinadas pelos níveis HOMO e LUMO. Todavia, devido à variabilidade do tamanho das cadeias poliméricas presentes e/ou defeitos, o valor do gap é definido pelo valor médio do gap de cada segmento conjugado.

Para melhor compreender o que ocorre, considere uma cadeia polimérica linear com N átomos de carbono descrita pelo Hamiltoniano (2.28), com $t_{j,j+1} = t$ e $E_j = E_0$, conforme mencionado acima, tomando a seguinte forma:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} 0 & t & 0 & 0 & \dots & 0 \\ t & 0 & t & 0 & \dots & 0 \\ 0 & t & 0 & t & \dots & 0 \\ 0 & 0 & t & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & 0 & t \\ 0 & 0 & \dots & 0 & t & 0 \end{pmatrix}_{N \times N} . \quad (2.29)$$

O Hamiltoniano acima é um caso particular de matriz de Toeplitz [50], cujas energias são dadas pela seguinte expressão:

$$E(k) = -2t \cos \left(\frac{k\pi}{N+1} \right) , \quad k = 1, 2, \dots, N. \quad (2.30)$$

Pode-se notar que para $N \rightarrow \infty$ o espectro de energias tende ao *continuum* e a largura total da banda de energia valerá $4t$, inexistindo um gap. Todavia, para N finito e com o preenchimento de níveis até a metade, haverá uma diferença de energia entre o LUMO e o HOMO, que dependerá de N .

A Figura 2.7 ilustra as densidades de estados para cadeias lineares contendo $N = 4, 8$ e 16 átomos de carbono, utilizando as equações (2.26) e (2.27), evidenciando a diminuição do gap entre o LUMO e o HOMO com o aumento de N .

Para segmentos de comprimentos maiores, os elétrons π vão se deslocalizar mais, diminuindo assim o valor da banda proibida. Em contrapartida, para segmentos conjugados de comprimentos menores ocorre uma maior localização dos elétrons π , o que aumenta o valor da banda proibida. Em um filme polimérico, ocorre a sobreposição de segmentos com tamanhos variados, o que permite aos elétrons π acessarem outros segmentos e, em condições ideais, moverem-se por todo o filme. O arranjo específico das moléculas no filme depende das características do polímero e das condições de processamento do filme polimérico[35]. A dispersão de tamanhos das cadeias poliméricas afeta propriedades como a mobilidade dos portadores de carga, por exemplo.

Na Figura 2.8, é possível verificar a representação de uma cadeia polimérica, com a distribuição dos segmentos conjugados, representados pelos retângulos escuros. A in-

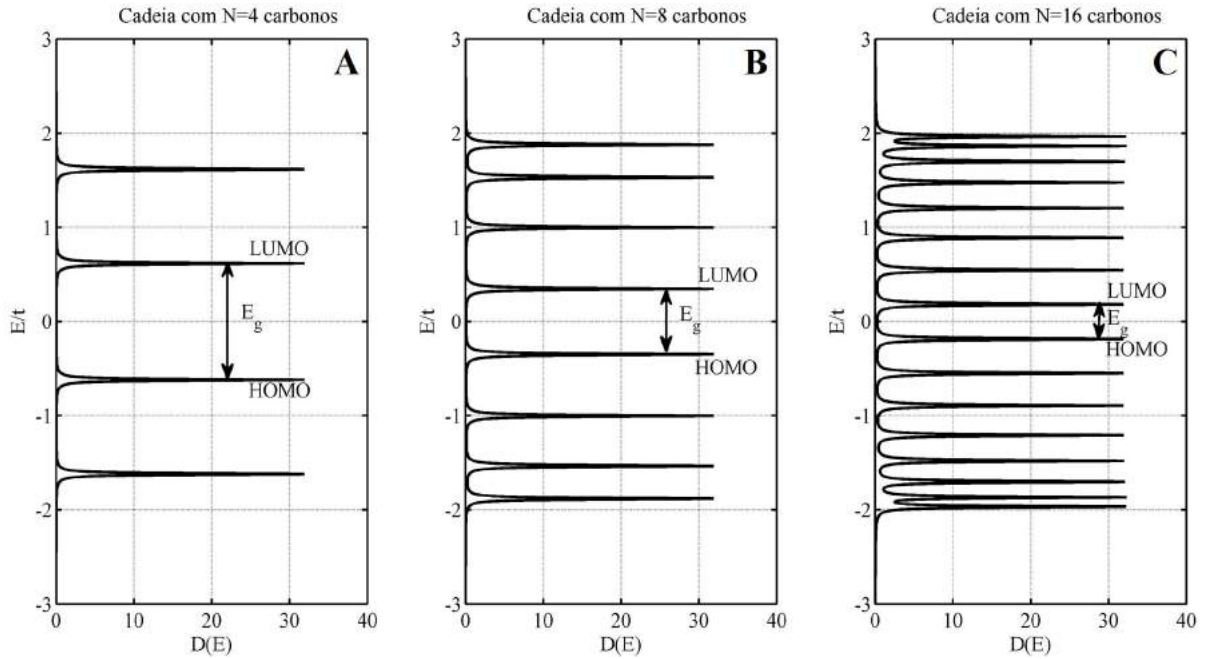


Figura 2.7: Densidades de estados obtidas através da função de Green retardada para cadeias lineares contendo A) $N = 4$, B) $N = 8$ e C) $N = 16$ átomos de carbono, evidenciando a diminuição do gap com o aumento de N . Fonte: Autor.

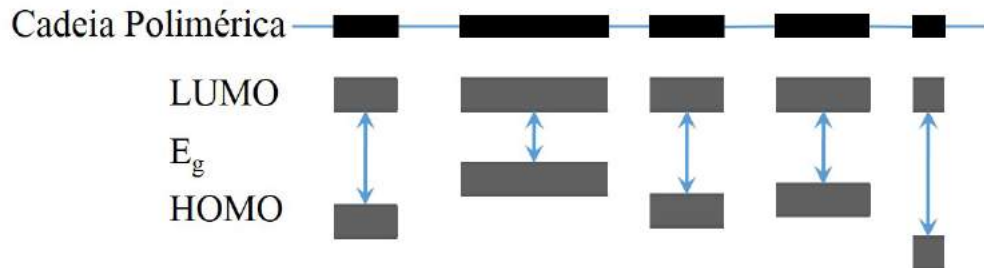


Figura 2.8: Representação dos segmentos conjugados em uma cadeia polimérica. Figura adaptada da referência [44].

teração entre os segmentos ocorre mediante forças de Van der Waals, que por sua vez são fracas, se comparadas às forças intramoleculares (ligações covalentes). Por isso a movimentação eletrônica tende a manifestar-se preferencialmente ao longo de uma mesma cadeia. Por outro lado, defeitos presentes nas cadeias afetam o comprimento da conjugação, pois, durante a formação do filme, as cadeias sofrem conformações que resultam em dobras e quebras que interrompem a conjugação, localizando os elétrons π e aumentando assim a distância energética da banda proibida. Em certas regiões do material pode haver o agrupamento de segmentos conjugados e, neste caso, a interação entre os

elétrons de segmentos diferentes pode levar a uma alteração nos níveis eletrônicos. Portanto, os defeitos presentes nas cadeias podem permitir a transição de elétrons entre os níveis HOMO e LUMO de diferentes comprimentos de conjugação.

Os orbitais HOMO e LUMO geralmente permanecem localizados dentro dos segmentos conjugados. A origem de alguns dos estados dentro do gap é devida a relaxações nas cadeias poliméricas, injeção ou extração de cargas junto a defeitos estruturais conhecidos como *quasi*-partículas. Dentre elas destacam-se os pólarons, bipólarons e éxcitons. Os pólarons ocorrem quando uma carga negativa é adicionada ou retirada de um dos níveis do segmento conjugado, causando um rearranjo dos níveis energéticos e alterando desse modo a banda proibida do segmento. No entanto, quando uma carga negativa é adicionada à banda de condução (LUMO), esta é acompanhada por uma deformação no segmento conjugado. O conjunto formado pela carga adicionada mais a deformação da cadeia é denominado pólaron, que, neste caso específico, é conhecido como pólaron negativo. Quando ocorre a remoção de uma carga negativa da banda de valência (HOMO) gera-se uma vacância, que pode ser interpretada como uma carga positiva. Neste caso o conjunto vacância mais deformação é conhecido como pólaron positivo. Na Figura 2.9 estão representados os tipos de pólarons e bipólarons.

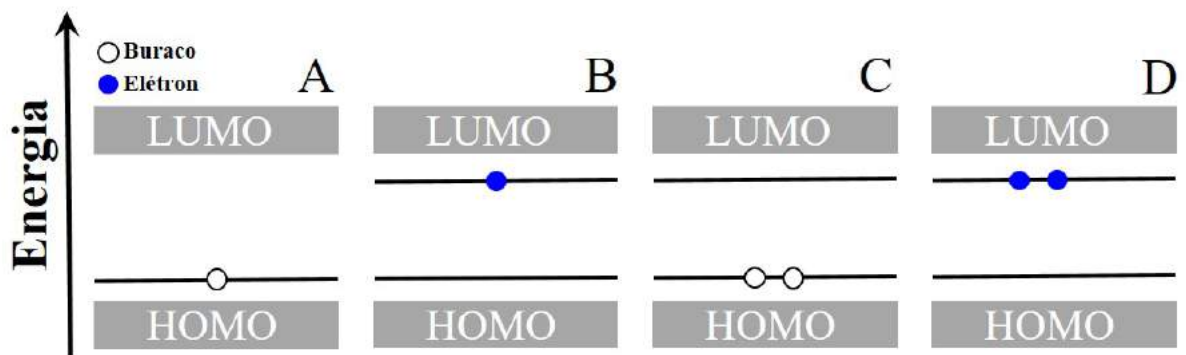


Figura 2.9: Representação dos diagramas de banda com as *quasi*-partículas: pólaron positivo A), pólaron negativo B) e bipólarons positivo C) e negativo D). Figura adaptada da referência [44]

Dois pólarons de mesmo sinal podem combinar-se de modo a formar um bipólaron. Isso ocorre quando a interação entre os pólarons e fônons supera a repulsão Coulombiana. Na formação de um pólaron a deformação estrutural da rede leva a um aprisionamento da

carga. Isso por sua vez, ocasiona uma mudança nos níveis energéticos do segmento conjugado com o deslocamento de um estado do nível do HOMO para dentro do gap, ao mesmo tempo em que ocorre o deslocamento de um estado do nível LUMO também para dentro do gap [35]. Para os sistemas orgânicos o éxciton é confinado a uma unidade molecular, com energias de interação que variam de 0,25 meV[51] até 1,5 eV[52], com maior interação Coulombiana. Os éxcitons que aparecem nesses sistemas são conhecidos como éxcitons de Frenkel mas também podem ocorrer éxcitons de Mott-Wannier dependendo apenas da sua extensão sobre as unidades moleculares. O tipo desse éxciton será determinado pela disposição dos spins presentes nas cargas, o éxciton singleto ocorre, por exemplo, quando os spins das cargas estão emparelhados, enquanto o éxciton tripleto ocorre quando os spins estão desemparelhados[53][54].

2.2 Absorção, Fotogeração e Fotocondutividade

No processo de interação da radiação luminosa com o material polimérico, os segmentos conjugados são os principais responsáveis pela absorção da luz visível, gerando as espécies pólarons, bipólarons e éxcitons, por causa da promoção de elétrons π , de duas maneiras distintas, a saber: na primeira o elétron absorve o fóton e passa do nível HOMO para o LUMO do mesmo segmento conjugado, gerando um éxciton; na segunda o elétron pode ser promovido do nível HOMO de um segmento conjugado para o nível LUMO de outro segmento conjugado, dando origem a um éxciton deslocalizado que pode ser interpretado como a criação de dois pólarons. Esses dois tipos de geração são conhecidos como geração intrínseca. No entanto, a maior parte dos fótons irá promover a geração de éxcitons, que se movem por meio da difusão entre segmentos conjugados, transferindo energia e gerando novos portadores de carga, sendo este processo conhecido como geração extrínseca[55].

O processo de recombinação de portadores de carga através da emissão de fótons é conhecido como luminescência. Quando os portadores de cargas são inicialmente gerados por absorção de luz e posterior recombinação com emissão de luz, tem-se o processo denominado fotoluminescência, que consiste na absorção de um fóton capaz de promover um

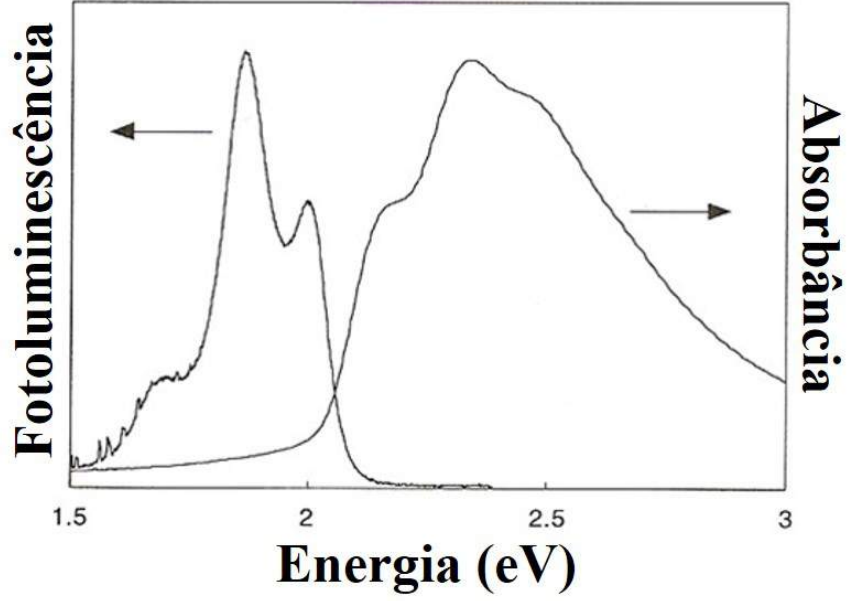


Figura 2.10: Espectros de absorção e fotoluminescência típicos para um polímero conjugado. Figura adaptada da referência [56]

elétron do nível HOMO para o nível LUMO, criando um estado excitado, que é acompanhado de uma relaxação da cadeia polimérica através da criação de um pólaron. Por esse motivo, a emissão de luz no processo de volta para o estado fundamental não se dá nos mesmos comprimentos de onda de absorção, e as curvas de espectro gerados na fotoluminescência e na absorção em polímeros são usualmente distintos na região de comprimentos de onda de luz visível. As emissões dos polímeros conjugados estão relacionadas ao valor do gap apresentado pelo polímero. Os pequenos valores de gap exibem emissões na faixa do vermelho e os grandes valores, na faixa do azul. A Figura 2.10 compara os espectros de fotoluminescência e absorção para um polímero conjugado.

A Figura 2.11 ilustra os fenômenos de absorção e emissão de fótons entre dois níveis S_0 (HOMO) e S_1 (LUMO), considerando-se os subníveis energéticos decorrentes dos modos vibracionais de uma cadeia polimérica. Os estados vibracionais em torno de S_0 e S_1 são descritos em boa aproximação por um modelo de oscilador harmônico, de forma que os níveis de energia sejam dados por

$$E_{S_0,n} = E_0 + \hbar\omega_0 n, \quad (2.31)$$

$$E_{S_1,n} = E_1 + \hbar\omega_1 n, \quad (2.32)$$

onde E_0 e E_1 são as energias dos níveis S_0 e S_1 , $\hbar\omega_0$ e $\hbar\omega_1$ são as constantes de energia características associadas aos osciladores harmônicos, e $n = 0, 1, 2, 3, \dots$. Uma transição com absorção ou emissão de fóton ocorre quando a energia do fóton $\hbar\omega$ satisfaz a seguinte equação:

$$\hbar\omega = E_{S_1,n} - E_{S_0,n'} = E_1 - E_0 + \hbar\omega_1 n - \hbar\omega_0 n'. \quad (2.33)$$

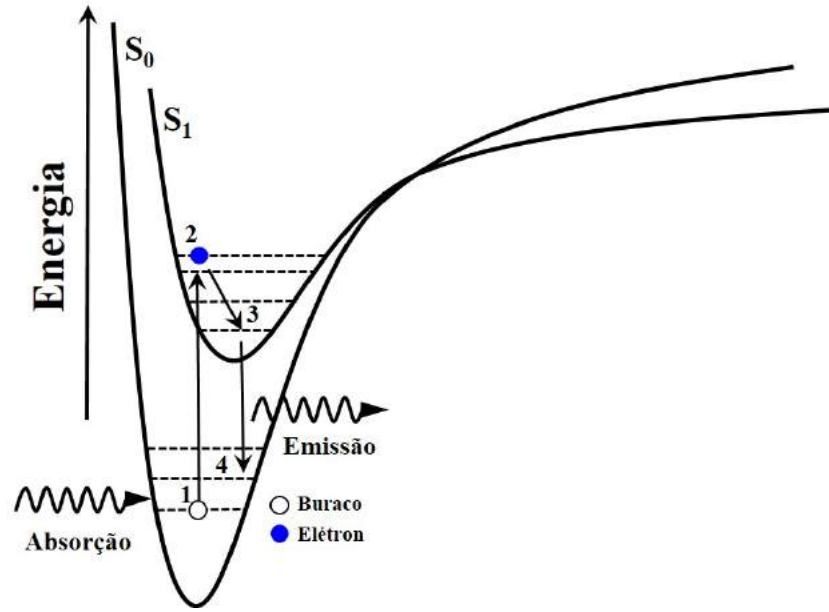


Figura 2.11: Curvas de potencial e níveis vibrônicos no processo de absorção, de 1 para 2, e emissão, de 3 para 4, de *Frank-Condon* adaptado da referência [44].

Observa-se que o fóton emitido tem energia diferente daquele originalmente absorvido, por conta das possíveis relaxações decorrentes de transições não radiativas (sem emissão ou absorção de luz) entre os níveis característicos dos osciladores harmônicos. Nos polímeros conjugados, os modos naturais de vibrações ocorrem devido aos átomos de carbono que participam de ligações duplas. Essas vibrações, por sua vez, sofrem alterações quando ocorrem os fenômenos de absorção e emissão. Para descrever os estados eletrônicos de uma molécula, utilizam-se curvas de potencial em função da coordenada r (associada ao desvio da distância interatômica na molécula em relação ao estado de equilíbrio), o que é representado na Figura 2.11. Os processos de transições entre os níveis vibracionais

seguem o princípio de *Frank-Condon*, para o qual as transições ocorrem de modo mais rápido que qualquer alteração nas posições atômicas. As transições são representadas pelas setas na Figura 2.11. As maiores probabilidades de transição representam picos ou ombros nos espectros de absorção e fotoluminescência.

No processo de absorção, o elétron é promovido do estado S_{01} para qualquer estado excitado S_{1n} , com $n = 1, 2, 3, 4...$. Decaimentos não radiativos ocorrem até que o elétron chegue ao nível S_{11} . A emissão ocorre quando o elétron que está no estado S_{11} decai para qualquer nível fundamental S_{0n} , emitindo assim um fóton. O tempo que estes processos tomam é da ordem de femtossegundos e o tempo que um elétron permanece em um estado S_{10} é de 0,1 a 1 ns[57]. As simetrias, presentes tanto nas transições vibracionais de absorção como de emissão, conferem um caráter espelhado a estes espectros. O espectro de fotoluminescência, porém, apresenta caráter vibracional mais pronunciado, por causa da maior contribuição para a emissão ser de origem dos segmentos conjugados mais longos, restando aos outros segmentos participação apenas no processo de absorção[58].

Os polímeros conjugados geralmente apresentam um comportamento conhecido como deslocamento de Stokes, que é caracterizado pelo fato de que o comprimento de onda de absorção para promover um elétron do nível S_{01} para S_{11} é menor do que o comprimento de onda do fóton emitido na volta entre os níveis S_{11} e S_{01} . Isto ocorre porque há relaxação conformacional molecular. Ademais, os processos de transições estão sujeitos a regras de seleção específicas para os estados de singlete ou tripleto de spin, ou seja, dependem do estado de spin dos elétrons que formam o éxciton. Para éxcitons em estado singlete, cujo spin total é $S = 0$, ocorre a transição chamada *conversão interna (CI)*, que consiste em fazer com que o elétron retorne a um estado de energia mais baixo sem a emissão radiativa, até que seja possível o decaimento radioativo. Os tempos de decaimento nessa condição são da ordem de nanossegundos. Para o estado tripleto, a transição ocorre por um processo chamado *cruzamento inter-sistema (CIS)*, no qual a transição entre o estado excitado e o fundamental não é possível dada a combinação de spins. Para contornar essa dificuldade, o sistema passa para um estado tripleto de menor energia, no qual fará transições internas até que a transição seja permitida, nessa condição os tempos envolvi-

dos são maiores comparados ao caso CI, podendo chegar a alguns segundos. As transições internas no estado tripleto geram o fenômeno de fosforescência[59] nos materiais e, por causa disso, o éxciton tripleto apresenta um tempo de vida maior. Esses processos estão ilustrados na Figura 2.12.

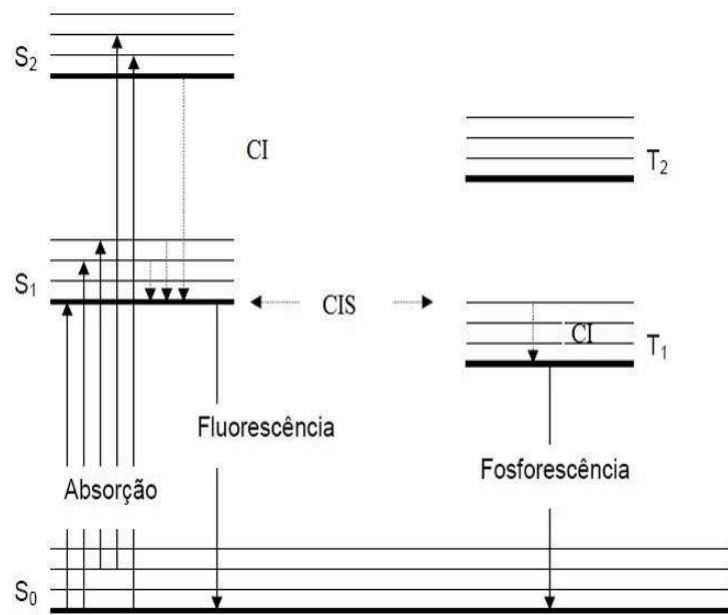


Figura 2.12: Diferentes transições ocorrendo em uma molécula conjugada. A letra S representa as transições para éxcitons singletos e a letra T para éxcitons tripletos. Figura adaptada da referência [60].

Já o fenômeno de fotocondução ocorre quando o número de portadores fotogerados supera o número de portadores presentes no material. A fotocondução depende da mobilidade (μ) dos portadores no material e do número de portadores fotogerados representado por Δn . A condutividade intrínseca é representada por:

$$\sigma_i = ne\mu. \quad (2.34)$$

Na equação 2.34 e é a carga fundamental do elétron. Por outro lado a fotocondutividade é escrita por uma equação análoga à equação 2.34:

$$\sigma_f = \Delta n(e\mu). \quad (2.35)$$

Desse modo podemos escrever uma condutividade total para o sistema como:

$$\sigma_T = \sigma_i + \sigma_f. \quad (2.36)$$

Na equação 2.36 se $\sigma_i \leq \sigma_f$ o material é considerado fotocondutor. O transporte de carga ocorre principalmente por meio de pólarons e bipolarons, que se movem entre os segmentos conjugados por tunelamento[61]. Participam ainda do processo de transporte, as impurezas e os defeitos estruturais presentes no interior polimérico, os quais atuam como armadilhas para os portadores de carga, efetivamente reduzindo a mobilidade.

2.3 Condutividade em Polímeros

A movimentação de portadores de cargas em materiais poliméricos está relacionada ao arranjo de sua estrutura microscópica. Como estes materiais apresentam desordem estrutural, existe a presença de impurezas e portadores aprisionados em estados localizados. Portanto, modelos usuais de condutividade para semicondutores inorgânicos somente podem ser aplicados mediante modificações que levem em conta os aspectos de desordem e armadilhas de carga. Em materiais poliméricos, a ligação é predominantemente covalente e, nesse tipo de ligação os elétrons de valência são compartilhados por átomos vizinhos, o que faz com que não possam circular livremente por todo o sólido, ao contrário do que ocorre na ligação metálica[62]. A movimentação de cargas em filmes poliméricos, atuando como camada ativa em dispositivos optoeletrônicos orgânicos, está relacionada à estrutura interna do polímero e com a morfologia do filme. De todo modo, a compreensão mais completa do processo de transporte de carga em polímeros não é descrita por um único modelo, sendo necessária a aplicação de diferentes modelos para diferentes polímeros[63].

Alguns dos modelos mais utilizados incluem a injeção por tunelamento *hopping*, a injeção termiônica e o modelo de corrente limitada por carga espacial.

Em sólidos amorfos, devido à presença de um potencial desordenado, tem-se o aparecimento de estados distribuídos de maneira aleatória no interior do gap, definido pelos valores médios de HOMO e LUMO. Os elétrons transitam entre estes estados distribuídos aleatoriamente e são assistidos por fônons. Este fenômeno de tunelamento dos elétrons assistido por fônons é conhecido por injeção por tunelamento quântico assistido por fônons ou, ainda, como *hopping*[64][65]. Este modelo é usado para descrever o transporte de portadores de cargas em polímeros não dopados ou com um baixo grau de dopagem. O tunelamento *hopping* mostrou-se apropriado para alguns polímeros como o poliacetileno[66], para os politiofenos[67] em geral e para o polipirrol[68]. A Figura 2.13 ilustra o modelo de tunelamento *hopping*.

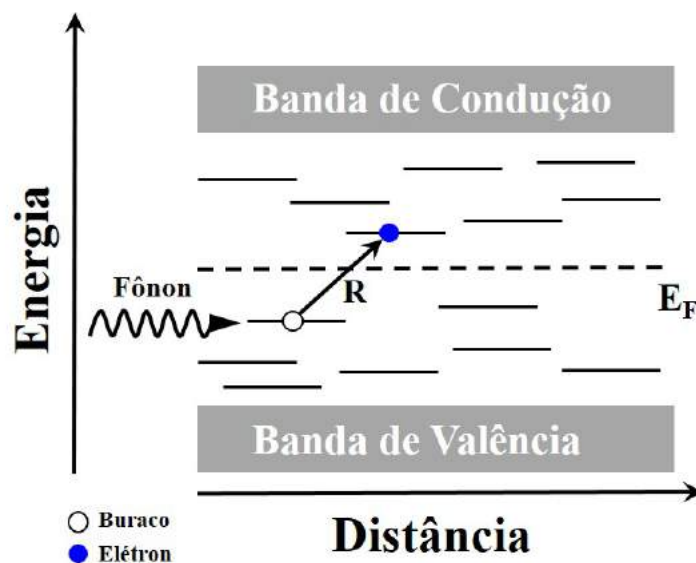


Figura 2.13: Diagrama de bandas para um sólido amorfo. Representação do transporte por tunelamento *hopping*, em que E_F é a energia de Fermi e R a distância espacial entre estados. Figura adaptada da referência[69].

Os portadores de carga, neste modelo, não têm energia suficiente para vencer a banda proibida, que separa as bandas de condução e de valência. Portanto, é impossível que haja um tunelamento direto da banda de valência para a de condução, sendo necessário que os portadores de carga passem por sítios intermediários com a ajuda de fônons. À medida

que ocorre o aumento da temperatura, o número de fônons cresce, possibilitando aos portadores o alcance de níveis energéticos mais altos, aumentando, com isso, a condutividade. Mas se por acaso ocorre o contrário, diminuição da temperatura, a quantidade de fônons presentes para assistir à transição dos portadores é pequena, fato esse que implica em uma diminuição da condutividade.

Em dispositivos optoeletrônicos orgânicos, outro fator que tem papel importante em relação ao desempenho destes é a interface orgânico/inorgânico, pois tipicamente é por meio de uma interface entre um polímero orgânico e um metal inorgânico que ocorre a drenagem dos portadores de carga fotogerados para um circuito externo. Dependendo da natureza do contato, a interface pode facilitar ou bloquear a passagem dos portadores. Quando os materiais de naturezas diferentes são postos em contato, um processo de equilíbrio termodinâmico ocorre. Para que tal equilíbrio seja alcançado, é necessário que ocorra a transferência de cargas pela interface, reposicionando os níveis de Fermi do materiais. O modo como a interface irá se comportar, para que os portadores de carga possam migrar, dependerá da diferença entre a função trabalho do metal e a do polímero. Nos metais não há gap entre as bandas de condução e valência e com isso os estados ocupados são separados dos vazios pelo nível de Fermi. Há dois tipos de contatos possíveis que podem ocorrer entre metais e polímeros, são eles: *Schottky* e *Ôhmico*.

O contato *Schottky* ocorre quando a função trabalho do polímero é maior que a função trabalho do metal, ocorrendo, deste modo, a transferência de cargas do metal para o polímero. Essa injeção de portadores negativos no polímero forma uma região carregada negativamente próxima à interface com o metal, como esquematizado na Figura 2.14. Essa região é chamada região de depleção e o tipo de contato que se forma é chamado bloqueador[70]. A barreira energética formada no filme polimérico é conhecida como barreira *Schottky*.

No contato *Ôhmico* a função trabalho do metal é maior que a função trabalho do polímero, ocorrendo uma movimentação de cargas do polímero para o metal, o que leva a um aumento relativo da quantidade de portadores positivos no filme polimérico, como pode ser visto na Figura 2.14[70]. A região do polímero próxima à interface atua como

um reservatório de portadores positivos, sendo chamada região de acumulação.

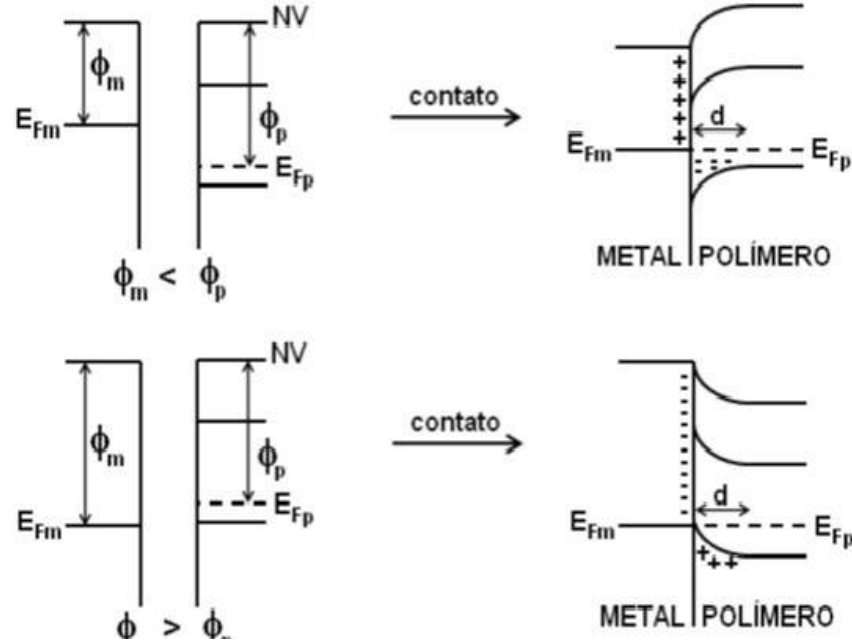


Figura 2.14: Representação dos contatos *Schottky* e *Ôhmico*, parte superior e inferior da Figura, respectivamente. ϕ_m e ϕ_p são as funções trabalho para o metal e o polímero, respectivamente; E_{Fm} e E_{Fp} são os níveis de Fermi para o metal e o polímero; NV é o nível de vácuo e d é a distância do acumulo de cargas em relação à interface. Figura adaptada da referência [71]

Quando a função trabalho do metal é igual à função trabalho do filme polimérico não há transferência de cargas, pois os níveis de Fermi dos dois materiais já se encontram alinhados. Nesse caso, não são formadas regiões de carga espacial e o tipo de contato que se tem é chamado neutro[70]. A presença de estados superficiais, que podem surgir devido às impurezas e às quebras de periodicidade da estrutura molecular na interface, também pode ter grande influência sobre as propriedades de contato entre o metal e o filme polimérico[71].

O transporte de cargas na interface metal/polímero ocorre por tunelamento e pode ser descrito por teorias bem estabelecidas, como o modelo de barreira de potencial triangular de *Fowler-Nordheim*[72], porém sem considerar a influência da temperatura. Quando a energia térmica dos portadores de carga é aproximadamente igual ao valor da barreira de potencial ocorre o processo de injeção termiônica, descrita pela teoria de *Richardson-Schottky*[73], e é aplicado em sólidos com pequeno livre caminho médio de portadores de carga, o que acarreta em baixa mobilidade μ , como em polímeros conjugados[74].

Em um semicondutor livre de armadilhas de portadores de cargas, o transporte destas é bem descrito pela mobilidade μ , que é a média da velocidade da corrente flutuante por unidade de campo elétrico interno. A baixa mobilidade dos polímeros conjugados torna lenta a movimentação dos portadores de carga no interior deste material causando o acúmulo dos portadores e dificultando a injeção de novos portadores para o material orgânico. Este fenômeno é conhecido como corrente limitada por carga espacial[75]. Em altas tensões a densidade de corrente apresenta uma dependência quadrática com a tensão V aplicada e com L cúbica, sendo L a espessura do filme polimérico. Essa relação é conhecida como lei d *Mott-Gurney*:

$$J = \frac{9}{8} q \varepsilon \varepsilon_0 \frac{V^2}{L^3}. \quad (2.37)$$

Na equação 2.37 a densidade de corrente J depende da carga do portador q , constante dielétrica do material ε , sendo ε_0 a permissividade dielétrica para o vácuo.

2.4 Estrutura e funcionamento de dispositivos optoeletrônicos orgânicos

De modo geral os dispositivos fotovoltaicos convertem luz em energia elétrica e podem ser divididos em fotodetectores ou fotocondutores e células fotovoltaicas. Fotodetectores precisam apenas apresentar sensibilidade à luz, podendo ser em uma banda estreita de comprimentos de onda. Já as células solares devem ser capazes de gerar diferença de potencial e levar os portadores fotogerados a um circuito externo, devendo apresentar sensibilidade ampla no espectro da radiação solar. Por se tratar do tema do presente trabalho, será dada ênfase aos aspectos principais de conversores fotovoltaicos orgânicos.

Um dispositivo fotovoltaico orgânico consiste basicamente em uma camada ativa de um polímero conjugado entre dois eletrodos. Entre estes, denominados de camada ativa e eletrodos, podem ocorrer ainda camadas adicionais para facilitar o transporte ou

aumentar a conversão de energia luminosa em portadores de carga. Um dos eletrodos é necessariamente transparente ou semitransparente para permitir a entrada de luz no dispositivo. O eletrodo transparente é constituído usualmente de um óxido condutor, sendo que o mais conhecido e empregado nesses dispositivos é o óxido de estanho (TO)⁴. Também podem ser empregados variações do óxido de estanho obtidas por meio de dopagem, como (ITO)⁵ e o FTO⁶. A dopagem, nesse caso, atua como um mecanismo em que a transparência do óxido condutor é aumentada. O segundo eletrodo é constituído, geralmente, de materiais de baixa função de trabalho, dentre os quais figuram o alumínio, cálcio e magnésio.

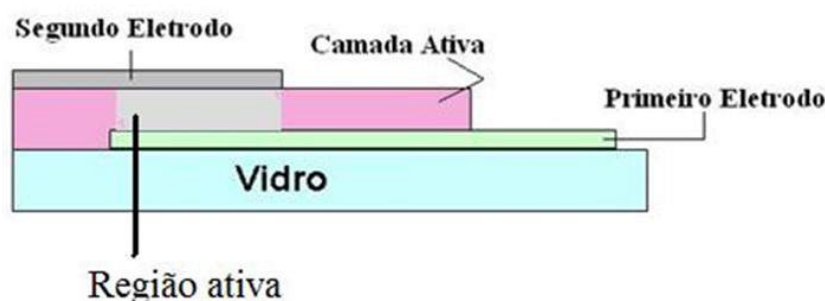


Figura 2.15: Representação da estrutura do dispositivo em corte transversal, nessa vista é representado a região ativa onde ocorre a conversão de luz em portadores de carga. Fonte: Autor.

Na Figura 2.15 está representada a estrutura típica de um dispositivo de camada simples em corte transversal. As espessuras dos filmes são da ordem de centenas de nanômetros. A região ativa do dispositivo é definida pelo volume compreendido no interior da área de sombreamento de um eletrodo sobre o outro.

Quando se faz incidir luz sobre a camada ativa do dispositivo, por meio do contato transparente, esta fornece energia aos elétrons que estão no nível HOMO do material orgânico, fazendo com que eles sejam excitados para o nível LUMO, deixando para trás uma vacância que é conhecida como buraco, formando um éxciton, como ilustrado na Figura 2.16, que mostra um diagrama dos níveis de energia para um dispositivo fotovoltaico sob iluminação[44]. Para que exista uma corrente elétrica em dispositivos orgânicos, é ne-

⁴do inglês, Tin Oxide.

⁵do inglês, Tin Oxide Doped with Indium.

⁶do inglês, Tin Oxide Doped with Fluorine.

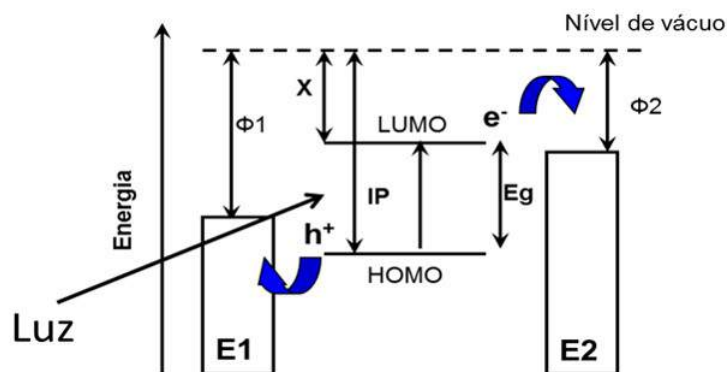


Figura 2.16: Diagrama de níveis de energia para o dispositivo orgânico. Quando sob iluminação são formados éxcitons que serão dissociados em portadores de cargas e^- e h^+ , que serão coletados pelos eletrodos. Lembrando que ϕ_1 é a função trabalho do eletrodo E_1 , ϕ_2 é a função trabalho do eletrodo E_2 , χ é a eletroafinidade, I_p é o potencial de ionização e E_g é a energia do gap. Figura adaptada da referência [69].

cessário que o éxciton seja dissociado e os portadores, elétrons e buracos, sejam coletados pelos eletrodos. O processo de dissociação de éxcitons ocorre em regiões de alto campo elétrico que, em geral, estão na interface metal/polímero ou em regiões no interior da camada ativa e que atuam como armadilhas de carga. Como exemplo de armadilhas de carga podemos destacar os átomos de oxigênio. As armadilhas de carga geralmente diminuem a eficiência de fotogeração, mas em algumas situações específicas podem contribuir para a fotocorrente, quando houver a probabilidade de um portador preso absorver um fóton com energia suficiente e, deste modo, deixar a armadilha para o circuito externo. A camada polimérica apresenta um grande coeficiente de absorção, em torno de 10^5 cm^{-1} , mas somente parte dos fótons que chegam à região ativa (perto do eletrodo metálico) será convertida em pares de elétron-buraco e, posteriormente, dissociada. Isso ocorre devido ao éxciton ter um comprimento de difusão pequeno para polímeros conjugados, da ordem de 10 nm, fazendo com que a espessura da camada ativa tenha influência no funcionamento do dispositivo.

Em polímeros conjugados a movimentação de cargas é facilitada para portadores positivos, ao passo que a movimentação de portadores negativos é limitada, ou seja, a mobilidade dos buracos é maior do que a dos elétrons. A Figura 2.17 ilustra a distribuição da intensidade luminosa em um dispositivo com várias camadas em duas si-

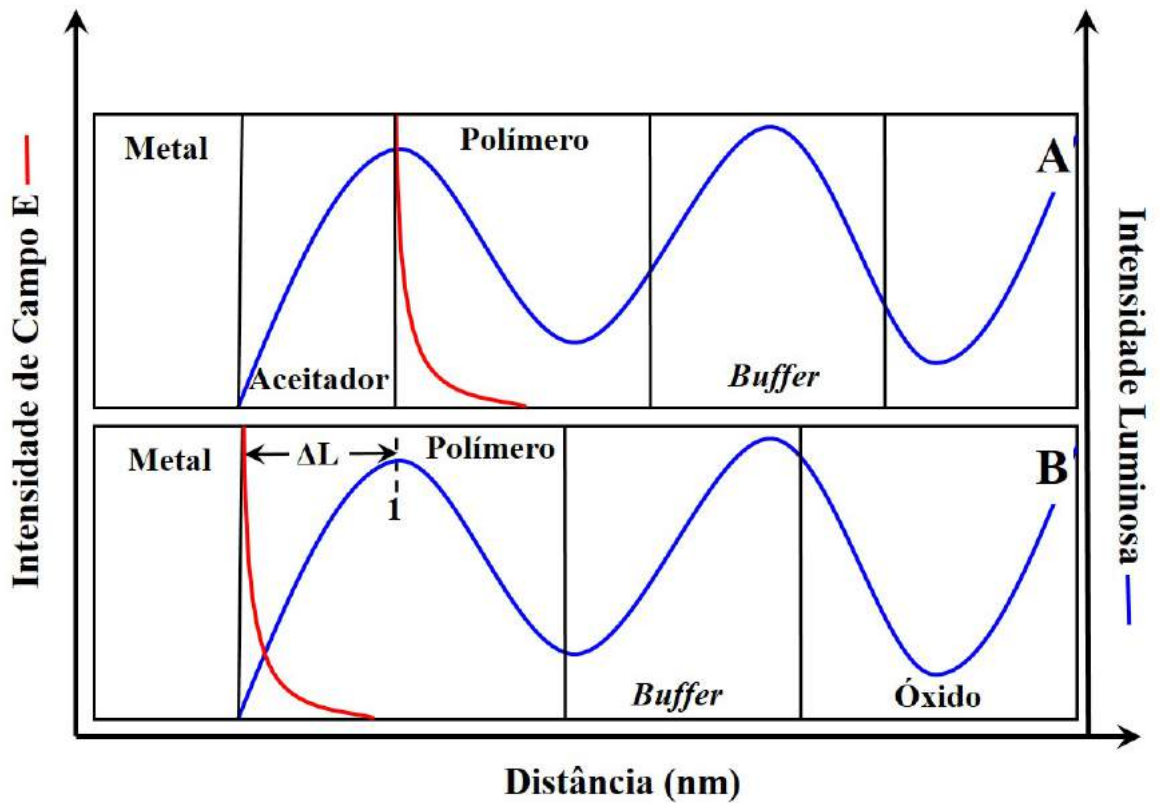


Figura 2.17: Distribuição de intensidade luminosa em um dispositivo multicamadas em duas situações: Camada ativa constituída com material polimérico B) e Camada ativa constituída de uma material polimérico e um aceitador de elétrons A). Figura adaptada da referência[76].

tuações: com a camada ativa contendo apenas um material polimérico Figura 2.17 B e com a camada ativa contendo dois materiais, um polímero conjugado e um material aceitador de elétrons Figura 2.17 A. As regiões de máxima intensidade de luz, região 1 na Figura 2.17 B, as regiões indicam onde majoritariamente são criados os éxcitons. Contudo o campo eletrostático interno máximo, curva em vermelho na figura, pode não coincidir com o máximo de intensidade luminosa, fazendo com que os éxcitons fotogerados tenham que se difundir pela camada polimérica até a região interfacial, percorrendo a distância ΔL onde serão dissociados. Se a distância entre a região de máxima geração de éxcitons e a de máxima dissociação desses é muito maior do que o livre caminho médio do éxciton, a eficiência de conversão fotovoltaica diminui consideravelmente. Desse modo, faz-se necessária a engenharia de estrutura para permitir a dissociação do máximo número de éxcitons fotogerados, o que é feito reduzindo a distância entre a região de

máxima geração e de dissociação, como representado na Figura 2.17 A. A determinação das regiões de máximo na intensidade luminosa se dá a partir da condição de contorno, que diz que o campo elétrico da luz incidente deve se anular na interface entre os polímeros e o eletrodo metálico[76].

Em 1982 *Weinberger et. al.*[77] investigaram poliacetileno como camada ativa em um dispositivo de Al/poliacetileno/grafite, que apresentou uma baixa eficiência de conversão. Posteriormente, *Glenis et. al.*[78] investigaram diferentes politiofenos na mesma estrutura e seus resultados também apontaram para um valor pequeno. Como se pode ver nestes exemplos, a eficiência em células fotovoltaicas, que possuem uma única camada, não é grande devido ao próprio mecanismo de geração da fotocorrente, ou seja, é necessário conduzir os éxcitons de onde foram gerados até a região de dissociação em portadores de carga livres.

Devido a estas limitações (comprimento de difusão do éxciton ser pequeno e o efeito de filtro)⁷ a eficiência em células fotovoltaicas de camada simples é pequena, fato que vem sendo reportado na literatura desde os primeiros trabalhos de estudo da aplicação de polímeros conjugados em dispositivos fotossensíveis. Para solucionar esses problemas foram propostas duas mudanças na estrutura dos dispositivos. Em uma das proposições o dispositivo deixou de ter apenas uma camada simples para ter duas camadas ativas, sendo conhecido como modelo bicamada. Outra proposição foi agregar materiais na camada ativa para promover uma melhora no processo de foto-geração, sendo conhecido como modelo heterojunção de volume[13].

A estrutura em heterojunção é mais indicada para materiais que apresentem propriedades morfológicas distintas, podendo ser solúveis no mesmo solvente, como é o caso do PCBM e do P3HT⁸. Já a estrutura em bicamada consiste em duas camadas separadas, e é indicada para combinar materiais que sejam solúveis em diferentes solventes, permitindo assim a sua deposição sem afetar as camadas seguintes.

No final da década de 1970, foi constatado o aumento de eficiência em dispositivos utilizando bicamada de materiais orgânicos com diferentes valores de eletroafinidades

⁷Absorção da luz pelo dispositivo que não contribui para a geração de fotocorrente.

⁸Materiais conjugados que serão detalhados a seguir no texto.

(nível LUMO), sendo uma aceitadora e outra doadora de elétrons[13]. Os éxcitons que atingem a interface doador-aceitador submetem-se a transferência eficiente de cargas e a diferença energética nessa interface é suficiente para vencer a atração que mantém o par elétron-buraco unido. A Figura 2.18 mostra em corte transversal da estrutura em bicamada, onde a camada aceitadora é responsável pela rápida promoção dos portadores após dissociação dos éxcitons e a camada doadora é responsável pela criação dos éxcitons.

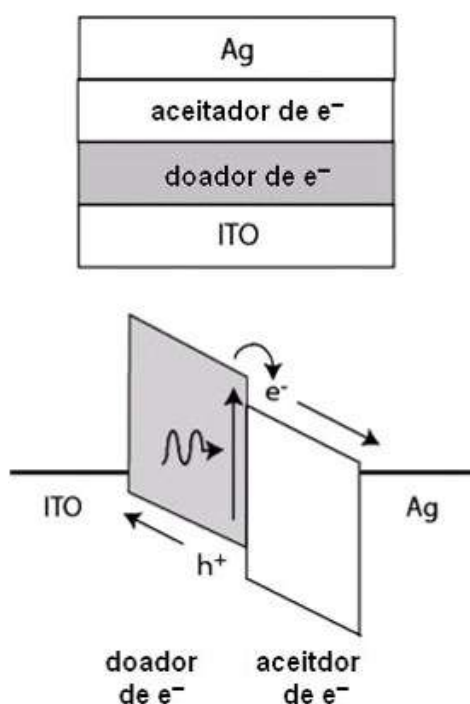


Figura 2.18: Representação da heterojunção em um dispositivo mostrado em corte transversal, parte superior da Figura, e os níveis energéticos das camadas, parte inferior da Figura. Fonte: Autor.

O desafio em trabalhar com essa estrutura está na otimização tanto da espessura da camada doadora, quanto da espessura da camada aceitadora, para que o máximo de distribuição da luz no interior do dispositivo ocorra muito próximo à interface, como ilustrado na 2.17. Outro ponto limitante da estrutura em bicamada é a sua processabilidade, pois em muitos casos, os solventes utilizados para produzir a camada doadora são os mesmos da camada aceitadora, requerendo assim, técnicas alternativas de confecção.

Já o dispositivo de heterojunção, ilustrado na Figura 2.19, consiste em usar dois materiais com diferentes eletroafinidades e potenciais de ionização, favorecendo deste modo,

a dissociação dos éxcitons em todo o volume da camada ativa, pois os elétrons irão para o material de maior eletroafinidade e os buracos para o material de menor potencial de ionização. Nessa estrutura os materiais doador e aceitador são misturados e processados em uma única camada, porém com vantagem de que as regiões de dissociação estão espalhadas por todo o volume da camada ativa, aumentando a razão da área interfacial para dissociação de éxcitons.

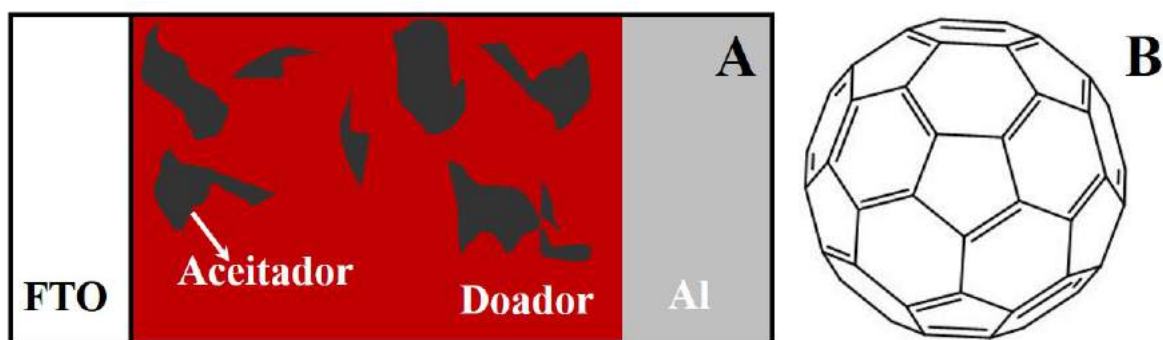


Figura 2.19: Representação da heterojunção em um dispositivo mostrado em corte transversal em A). Em B) é representado a estrutura do C60 um dos principais materiais utilizados como aceitador de elétrons na estrutura de heterojunção. Fonte: Autor.

Na arquitetura convencional das células solares orgânicas o volume de heterojunção sempre ficará entre os dois eletrodos da célula, cujas funções trabalho devem ser escolhidas de modo que seja favorecida a coleta de cargas. Esse favorecimento ocorre através da escolha de metais e/ou óxidos transparentes de elevado valor de função trabalho para um dos eletrodos e óxidos transparentes e/ou metais com baixo valor da função trabalho no outro eletrodo [79] [80].

Vários estudos têm sido realizados em dispositivos possuindo heterojunção ou dispositivos em bicamada [81]-[83], confeccionados com uma camada adicional entre a camada ativa e o segundo eletrodo, conhecida como camada aceitadora, que recebe e promove os elétrons para o eletrodo metálico. Dois exemplos de materiais muito utilizados para a confecção de heterojunções são o C60 e o dióxido de titânio, que auxiliam no processo de dissociação de éxcitons em regiões interfaciais. O C60 apresenta ainda a vantagem de que, após a dissociação, pode promover muito rápido os elétrons para o seu respectivo eletrodo[84]–[86], podendo receber até 6 elétrons de uma vez. Contudo, algumas limitações

inerentes ao C60, como a baixa solubilidade na maioria dos solventes orgânicos, o que dificulta a processabilidade em forma de filmes. comprometem a sua aplicação do ponto de vista industrial. Na literatura, a combinação do polímero conjugado poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) e da molécula derivada do C60, o PCBM(fenil-C61-ácido butírico metil éster) é muito frequentemente estudada. Dispositivos contendo esses materiais como camada ativa, em interfaces com valores abaixo de 10 nm ao longo de toda camada, apresentaram aumento de 10 vezes na eficiência [87].

Uma alternativa ao uso do C60 e PCBM é a utilização do dióxido de titânio (TiO_2) como camada aceitadora de elétrons. Um maior detalhamento sobre o TiO_2 será apresentado no próximo capítulo da presente tese.

2.5 PEDOT:PSS

O poliacetileno dopado foi o primeiro material polimérico com condutividade elevada sintetizado. Contudo, dificuldades na sua síntese do ponto de vista industrial motivaram a busca por outros materiais que apresentassem mesma condutividade elétrica desse material e não fossem sensíveis ao ar e conseqüentemente o sistema de ligações π do polímero conjugado apresentaria maior estabilidade, já que átomos de impureza, presentes no ar ou ambiente externo, podem mais facilmente se ligar quimicamente à cadeia polimérica em uma região de ligações duplas. Para superar esses empecilhos, a solução foi empregar um processo que consistia na estabilização do sistema π conjugado através da inserção de heteroátomos doadores de elétron na cadeia polimérica. Os primeiros polímeros que apresentaram essa configuração, e também utilizados em aplicações industriais devido a sua condutividade elétrica foram a polianilina (PANI) e o polipirrol (PPy), sendo esse último aplicado como anodo em capacitores ou inibidor de corrosão em revestimentos de base [88].

A Figura 2.20 compara as estruturas do poliacetileno (PAC), polianilina (PANI) e polipirrol (PPy) evidenciando a alteração para heterociclos na cadeia polimérica principal com a presença de átomos como o nitrogênio (N) e o enxofre (S). Os heterociclos passam a atuar como doadores de elétrons e tanto os átomos de nitrogênio quanto os átomos de

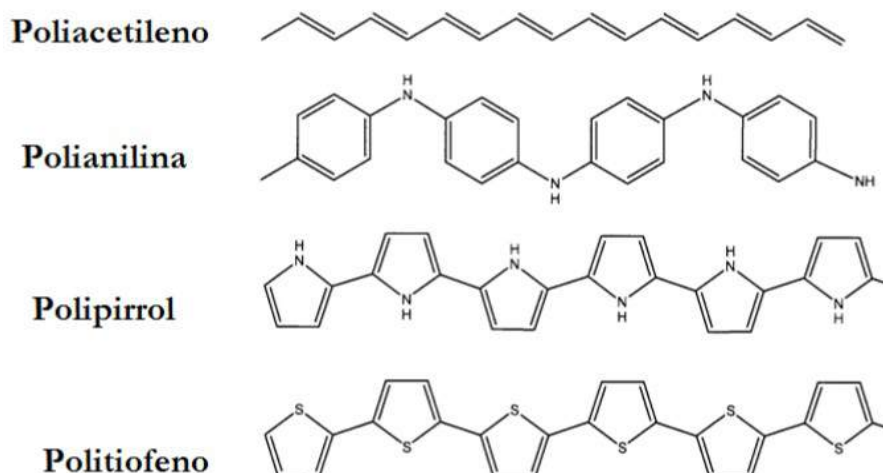


Figura 2.20: Estrutura conjugadas. Figura adaptada da referência[88].

enxofre passam a estabilizar o sistema π conjugado, permitindo uma alta condutividade de buracos.

A classe dos politiofenos também está representada na Figura 2.20, sendo caracterizada por heterociclos com um átomo de enxofre substitucional, cujo efeito foi discutido de forma simplificada na Seção 2.1. Esse material foi sintetizado pela primeira vez entre as décadas de 1930 e 1940, porém seu potencial de aplicação, devido as suas propriedades elétricas, só veio a ser reconhecido mais tarde [89]-[91]. Na década de 1960 Gronowitz e Karlsson propuseram uma nova rota de síntese e A. G. Davies *et. al.*, observaram os primeiros indícios de condutividade dos tiofenos[92][93]. Em 1982, Tourillon e Garnier observaram a condutividade do tiofeno eletropolimerizado obtendo valores na escala de 10 – 100 S/cm, iniciando assim uma nova era para os politiofenos, na qual se tornariam um dos polímeros condutores mais importantes existentes [94].

Com o aparecimento de patentes mostrando uma classe de tiofenos contendo oxigênio em sua estrutura e modificações principalmente na sua condutividade, aumentaram ainda mais as atenções sobre os tiofenos. O monômero EDOT passou a ser um dos mais procurados no período de 1987 – 1988. Na década de 1990, as primeiras publicações retratando o PEDOT começaram a aparecer, detalhando seu mecanismo de excelente condutividade elétrica. Outro fator que tornou o PEDOT bem sucedido como polímero condutor foi sua disponibilidade como dispersão em forma líquida em combinação com o ácido poliestireno

sulfonado (PSS). O PSS atua como contra íon e a sua mistura com o PEDOT permite a formação do complexo polieletrólito permitindo assim a sua dispersão em água de forma estável [88].

2.5.1 Propriedades Físicas do PEDOT:PSS

Por se tratar de um material disperso em água o PEDOT:PSS pode ser depositados em forma de revestimento ou filme finos por diversas técnicas de deposição, sendo as principais: *casting*, *spin coating*, *electrospinning* e *spray*. Para a obtenção de filmes estruturados podem ainda ser utilizadas as seguintes técnicas: *screen printing*, *inkjet* e *nozzle printing* e outras técnicas de impressão por contato. Todos os processos citados podem ser empregados industrialmente, o que torna o PEDOT:PSS um material interessante para aplicações diversas [95].

Outra propriedade física do PEDOT:PSS que deve ser mencionada é sua estabilidade térmica. Através da análise termogravimétrica (TGA)⁹ é possível avaliar a estabilidade do PEDOT:PSS em termos da temperatura. Medidas desse material estão presentes na literatura e indicam boa estabilidade até valores de temperatura $T = 200^{\circ}\text{C}$. Por volta de $T = 250^{\circ}\text{C}$ perdas significativas de peso começam a ocorrer e para temperaturas maiores que $T = 350^{\circ}\text{C}$ outros fragmentos passam a ser detectados devido a oxidação do carbono[96].

Além disso, filmes de PEDOT:PSS apresentam grande flexibilidade, quando comparados a outros filmes de óxidos transparentes e condutores. Seu módulo de elasticidade é variável e depende da umidade relativa no ar durante os testes. Para valores de 23% de umidade relativa o módulo de elasticidade é de 2,8 GPa e cai para 0,9 GPa quando a umidade relativa é de 55%. Com essa grande variação no módulo de elasticidade, indo do comportamento dúctil para o frágil, o PEDOT:PSS apresenta grande variabilidade de aplicação em substratos flexíveis [97].

Apesar de boas propriedades térmicas, flexibilidade e condutividade o PEDOT:PSS, assim como muitos polímeros condutores, é degradado quando iluminado por radiação

⁹Do inglês Thermogravimetical analysis.

contido no espectro ultravioleta ou exposto a umidade excessiva. O mecanismo de degradação dos filmes é acelerado quando estes são expostos ao espectro do ultravioleta, pois esses comprimentos de onda atuam diretamente na conjugação alterando assim a propriedade de condutividade e causando o aumentando da sua resistência elétrica através da degradação. Outro fator que promove aceleração nos processos de degradação é a presença de água. Em ambientes cuja a umidade seja elevada filmes de PEDOT com espessuras da ordem de 100 nm podem absorver facilmente moléculas de água que contribuem para sua degradação [88].

Modificações na Camada de PEDOT:PSS em Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos

O processo de modificação polimérica para a obtenção de uma camada com maior condutividade elétrica pode ser empregado no PEDOT:PSS. Um material muito estudado para modificar a propriedade condutora do PEDOT:PSS é o dimetilsulfóxido ou sulfóxido de dimetilo conhecido através da sigla DMSO com estrutura $(CH_3)_2SO$. Este material por si só não apresenta condutividade elétrica mas quando combinado ao PEDOT:PSS como aditivo permite a obtenção de filmes com maior homogeneidade e consequentemente mais condutores. Normalmente o DMSO é misturado à dispersão do PEDOT:PSS e os filmes são obtidos pela técnica de *spin coating*. Zhang *et. al.* propuseram uma nova técnica de aplicação do DMSO, que é a adição do DMSO enquanto a dispersão do PEDOT:PSS ainda está no processo de *spin coating*, essa técnica é chamada de PSRM¹⁰[99].

Como alternativa ao DMSO, Gomes *et. al.* confeccionaram e caracterizaram filmes de PEDOT:PSS combinados com materiais condutores como aditivos, para sua aplicação como eletrodos em materiais eletrocromicos. Foram testados como materiais aditivos os seguintes condutores: grafeno, grafite, nanofios de prata e óxido de antimônio dopado com zinco(AZO)[98].

Processos químicos para modificar o PEDOT:PSS visando alterar suas propriedades também tem sido propostos para aumentar, além da eficiência elétrica, a sua durabilidade

¹⁰Do inglês post spinning rising method.

quando aplicado em células solares orgânicas. *J. J. Lee* e colaboradores investigaram o emprego de PEDOT:PSS modificado em células solares orgânicas através combinação do poliestireno sulfonado (PSS) com o poli(etilenoglicol)metil eter (PEGME) [100]. Em todos os trabalhos citados foram observadas melhoras no desempenho do papel do PEDOT:PSS aplicado em dispositivos, e de modo geral a própria eficiência dos dispositivos apresentou melhorias.

Como será descrito mais adiante, no Capítulo 5, nesse trabalho também é considerada a modificação da camada de PEDOT:PSS através da adição de uma molécula da família das cumarinas, visando melhoria nas propriedades fotofísicas.

2.6 Confeção de Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos

As técnicas mais empregadas no processo de deposição das camadas em dispositivos orgânicos, tanto no modo direto quanto no invertido, são: *casting*, que consiste em gotejar o material a ser depositado em forma de solução e aguardar a secagem do solvente; *spin coating*, que consiste também no gotejamento da solução sobre o substrato, porém o substrato é posto em rotação para garantir uniformidade ao filme; *spray*, que consiste em aspergir o material a ser depositado em forma de solução utilizando um propelente gasoso, que pode ser desde ar até gases inertes como nitrogênio ou argônio. Uma técnica derivada do *spray*, que também tem sido cada vez mais empregada para a formação de camadas orgânicas, é a técnica de *electrospray*, em que o material em forma de solução é pulverizado sobre o substrato utilizando elevados campos eletrostáticos. Outra técnica de deposição que também pode ser utilizada para se obter filmes poliméricos é a técnica de jato de tinta, mesma técnica utiliza em processos convencionais de impressão. Para os materiais inorgânicos, também utilizados na confecção de dispositivos fotovoltaicos, camadas de óxidos condutores e eletrodos metálicos, as técnicas mais comuns são: *sputtering*, usada principalmente para obtenção de eletrodos metálicos e transparentes, e a evaporação resistiva, usada para eletrodos metálicos.

As sequências de deposição de camadas na estruturação de dispositivos são classificadas como direta ou invertida. Pelo modo direto o processo de deposição consiste em iniciar

sobre o eletrodo transparente e terminar com a deposição do eletrodo metálico sobre o conjunto de camadas previamente depositadas. No modo invertido inicia-se a construção do dispositivo pelo eletrodo metálico e finaliza-se pelo eletrodo transparente. A sequência ou modo de deposição direto é o mais empregado nos trabalhos envolvendo dispositivos orgânicos, porém em alguns casos faz-se necessário a utilização do modo invertido. Um exemplo do uso da técnica invertida é quando a camada metálica, segundo eletrodo, dará origem a uma camada de óxido intermediária mediante tratamento térmico em elevadas temperaturas, ou quando a construção do dispositivo envolve um tipo específico de estruturação do segundo eletrodo, como é o caso do presente trabalho.

Comparativamente, as eficiências de conversão dos dispositivos diretos e invertidos estão ficando próximas. Em condições usuais os dispositivos de estrutura direta apresentam eficiência de 6%, enquanto que os dispositivos de estrutura invertida chegam a 4,4 % [39][40][87]. Outro aspecto a ser ressaltado é que, de acordo com *Hsieh et. al.*, os dispositivos baseados em arquitetura invertida apresentam excelente vida útil sem a necessidade de encapsulamento[87]. A arquitetura invertida tem sido bem sucedida em aplicação industrial, a técnica conhecida como *roll-to-roll* é empregada na indústria para produzir células solares orgânicas, e basicamente consiste na deposição invertida em substratos flexíveis em forma de rolo.¹¹

2.7 Caracterização dos Dispositivos Fotovoltaicos

Na presente seção serão descritos os principais parâmetros utilizados na caracterização de células solares, permitindo comparar os dispositivos feitos com diferentes materiais orgânicos como camada ativa. Por meio do espectro dinâmico ou da resposta espectral, é possível obter o IPCE% (eficiência quântica externa). Outro parâmetro de comparação pode ser obtido pelas medidas das curvas características $I \times V$, sob iluminação e no escuro. A partir das Curvas $I \times V$ podem-se obter tensão de circuito aberto (V_{oc}), corrente de curto circuito (I_{sc}), fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão

¹¹A principal empresa fabricante de células solares baseadas em materiais poliméricos é a empresa *Konarka* situada nos Estados Unidos.

de potência (η). Por estas quantidades, podem-se determinar as propriedades elétricas e óticas dos materiais conjugados aplicados como camada ativa e, dependendo da resposta elétrica, pode-se buscar o modelo de primeiros princípios mais apropriados para descrever como as cargas se comportam.

2.7.1 Medidas de eficiência quântica externa (IPCE)

A resposta espectral é obtida através do comportamento elétrico da célula solar orgânica sob iluminação policromática em vários comprimentos de onda, sem tensão externamente aplicada e com os terminais do dispositivo em curto circuito, ou seja, é medida da densidade de fotocorrente de curto circuito (J_{sc}). A eficiência quântica externa IPCE¹² é dada pela razão entre o número de portadores de carga que contribuem para a fotocorrente (N_c) por unidade de tempo e o número de fótons que incide na camada fotossensível em cada comprimento de onda (N_f) por unidade de tempo, sendo que N_f é diretamente proporcional à intensidade de luz policromática que incide na amostra.

Fazendo-se a razão entre N_c e N_f , chega-se à expressão para calcular o IPCE%, em que J_{sc} é a densidade de fotocorrente dada em A/cm^2 , λ é o comprimento de onda em nm, I_λ a intensidade da luz incidente com comprimento de onda λ , em W/cm^2 , e 1240 é o fator de conversão de energia em comprimento de onda:

$$IPCE = \frac{N_c}{N_f} = 1240 \frac{J_{sc}}{I_\lambda \lambda}. \quad (2.38)$$

A eficiência *IPCE* tenderia para a unidade se cada fóton incidente na camada ativa fosse capaz de gerar um fotoelétron contribuindo para a fotocorrente. Quando o dispositivo é mantido em circuito aberto, os portadores fotogerados e dissociados na camada polimérica ativa se deslocam até as extremidades dos eletrodos, usualmente inorgânicos (por exemplo, alumínio e ITO), não podendo fugir para o vácuo devido a não possuírem energia suficiente para vencer a função de trabalho dos eletrodos. Neste caso, quando atinge-se o equilíbrio, ocorre a criação de um campo eletrostático no dispositivo que contrabalança o campo interno responsável pela dissociação dos éxcitons, correspondendo a

¹²Do inglês, Incident Photon Converted to Electron Efficiency.

uma diferença de potencial entre os eletrodos, conhecida como tensão de circuito aberto, (V_{oc})[101].

2.7.2 Curvas I x V

As propriedades elétricas dos dispositivos fotovoltaicos podem ser obtidas por meio das curvas de corrente *versus* tensão aplicada. Estas curvas são obtidas quando se aplica uma variação de tensão entre os contatos da amostra e avalia-se como a corrente varia em sua camada ativa. A Figura 2.21 traz uma ilustração destas curvas, onde estão apresentados dois casos, com o dispositivo no escuro e sob iluminação.

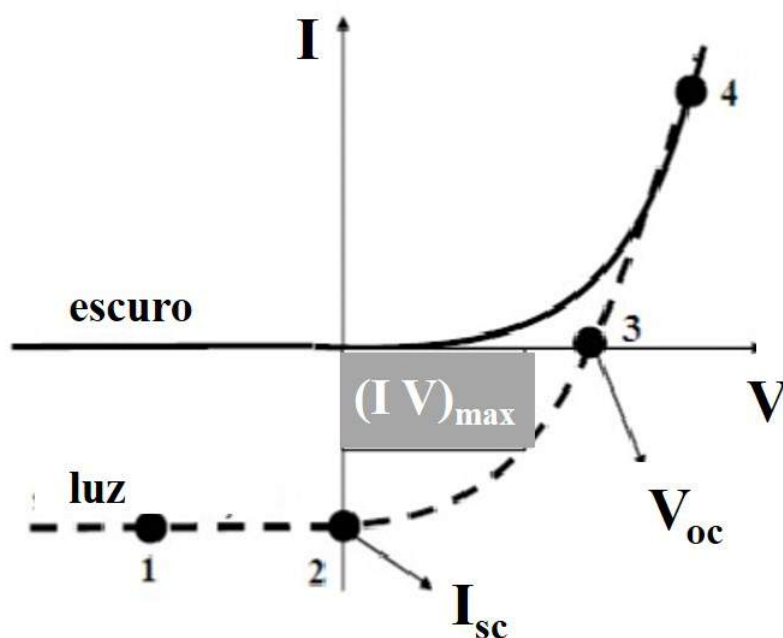


Figura 2.21: Exemplo de uma curva I x V para um dispositivo fotovoltaico orgânico quando ele está sob iluminação, na curva pontilhada, e no escuro, na linha contínua. Figura adaptada da referência [60].

Para que este fenômeno seja bem compreendido, será utilizado o diagrama de bandas simplificado da Figura 2.22, que visa melhorar a compreensão das curvas apresentadas na Figura 2.21. Neste digrama o dispositivo terá como eletrodos o ITO e o alumínio e sua camada ativa será um polímero conjugado. Quatro situações são mostradas na Figura 2.22: A) os eletrodos e o polímero fotossensível antes do contato físico; B) em tensão reversa

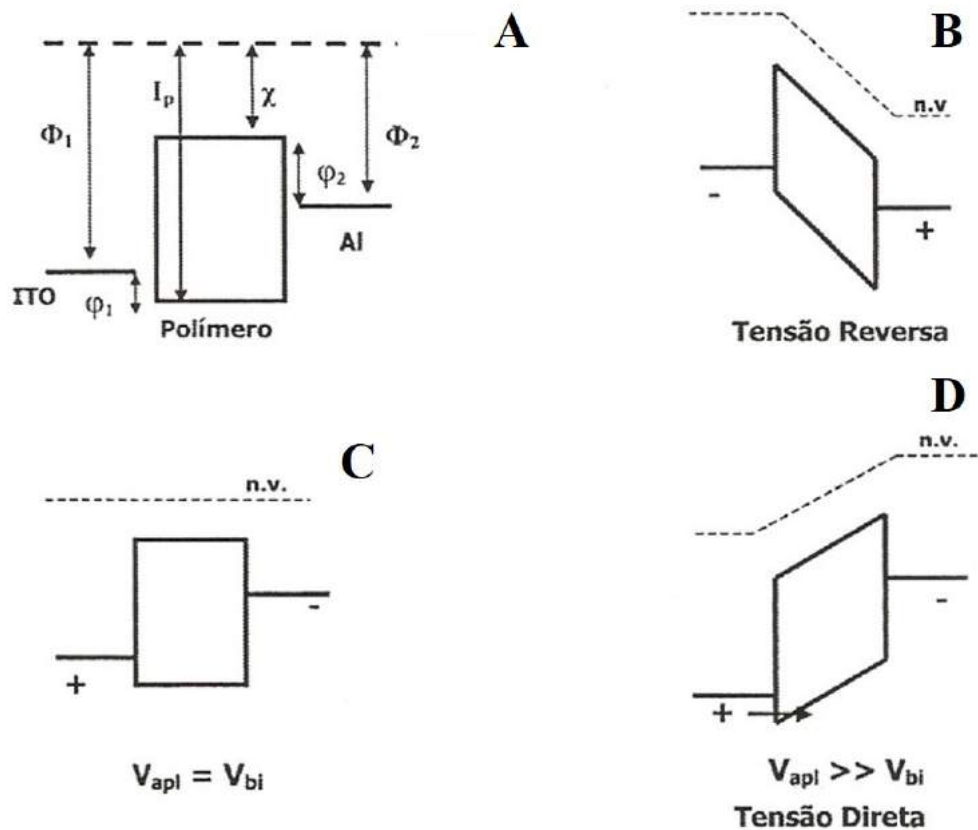


Figura 2.22: Diagrama de bandas simplificado para uma célula fotovoltaica orgânica, tendo como eletrodos ITO e alumínio e, entre eles, um polímero conjugado como camada ativa em relação ao nível de vácuo (n.v.). Em A) materiais antes do contato físico, em B) tem-se a característica de um diodo, em C) a tensão aplicada se iguala ao potencial de *built in*, condição de banda plana, e em D) a tensão aplicada é muito maior que o potencial de *built in*, resultando em uma corrente elétrica. Figura adaptada da referência [69].

aplicada no dispositivo; C) quando a tensão aplicada se iguala ao potencial intrínseco do dispositivo; e, finalmente, D) quando a tensão aplicada é maior que o potencial intrínseco. As quantidades presentes na Figura 2.22, Φ_1 e Φ_2 , são as funções trabalho do ITO e do alumínio, respectivamente, e são calculadas até o nível de vácuo; I_p é o potencial de ionização; χ , a eletroafinidade; e, por fim, ϕ_1 e ϕ_2 são as alturas de barreira para a injeção de cargas (elétrons (ϕ_2) e buracos (ϕ_1)).

Percebe-se que se a tensão sobre o dispositivo é a reversa, as alturas de barreiras para a injeção de elétrons para o ITO, positivamente polarizado, e de buracos para o alumínio, negativamente polarizado, são muito altas para que estes portadores de carga consigam vencê-las, fato que impede a corrente no dispositivo (Figura 2.22 B). Com o aumento da

tensão, passando da tensão reversa para a tensão direta, ocorre uma mudança nas alturas das barreiras (ϕ_1) e (ϕ_2) que favorecerá a corrente no dispositivo. Assim, quando a tensão de circuito aberto for igual ao potencial de *built in* (conhecido como potencial intrínseco) do dispositivo (Figura 2.22 C), o ITO passa a ser polarizado positivamente e o alumínio, negativamente, esta é a condição de banda plana. À medida que a tensão direta aumenta, ocorre uma mudança na inclinação das alturas das barreiras (ϕ_1 e ϕ_2) (Figura 2.22 D), facilitando a corrente elétrica no dispositivo pelo fato de a tensão aplicada, neste caso, ser muito maior que o potencial intrínseco ($V_{apl} \gg V_{bi}$).

Deste modo, quando a célula está sob iluminação ocorre a criação dos éxcitons e a promoção dos elétrons para o nível LUMO, deixando um buraco no nível HOMO. Após a dissociação dos éxcitons surge a corrente no dispositivo e ocorre a migração dos portadores de carga elétron-buraco para os eletrodos, o que faz com que a curva I x V seja deslocada verticalmente para baixo em tensão reversa (Figura 2.21)

Em dispositivos fotovoltaicos uma característica importante a ser avaliada é o fator de preenchimento FF¹³, que é obtido pela razão entre a potência máxima fornecida pelo dispositivo e a sua potência nominal. Na Figura 2.21, pode-se ver um retângulo delimitado pela curva do dispositivo sob iluminação, a sua área representa a máxima potência elétrica que pode ser fornecida pelo dispositivo para um circuito externo. A razão do fator de preenchimento é dada por:

$$FF = \frac{(IV)_{max}}{I_{sc}V_{oc}}. \quad (2.39)$$

Na Equação 2.39 I e V são os valores de corrente e tensão que maximizam o seu produto. Outra característica importante a ser analisada nas curvas I x V dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos é a eficiência de conversão de potência η , que é a razão entre a máxima potência elétrica gerada pela célula (P), e a potência luminosa incidente (P_{in}) = $I_0 A_e$, onde I_0 é a densidade de potência luminosa incidente e A_e é a área efetivamente

¹³do inglês fill factor.

iluminada no dispositivo. A expressão para η é dada por:

$$\eta = \frac{P}{P_{in}} = \frac{(IV)_{max}}{I_0 A_e} = FF \frac{I_{sc} V_{oc}}{I_0 A_e}, \quad (2.40)$$

onde foi utilizada a definição de FF (2.39) para obter o lado direito da equação acima. A eficiência de conversão é, portanto, diretamente proporcional ao fator de preenchimento, que por sua vez está relacionado com a forma da curva $I \times V$. Em um caso ideal a máxima eficiência retirada da célula orgânica é 100%, ou $FF = 1$. Neste caso são desconsideradas perdas internas no dispositivo, tais como resistência interna do filme polimérico, recombinações internas ou resistência dos contatos.

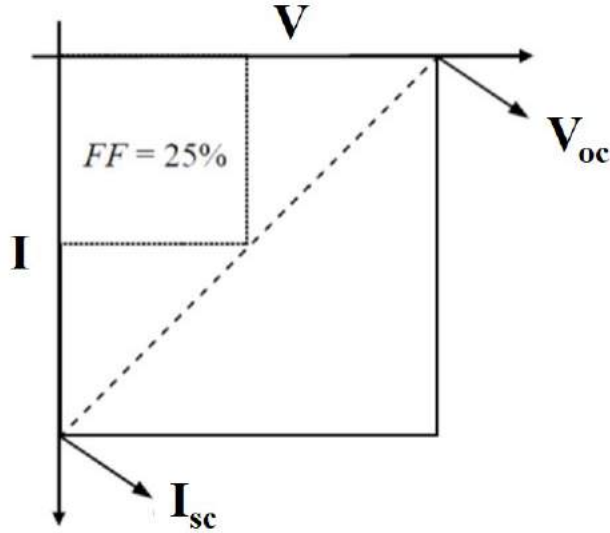


Figura 2.23: Comparativo entre duas situações na eficiência de conversão, no caso da região quadrada I_{sc} e V_{oc} não são proporcionais e $FF = 1$. No caso da curva tracejada I_{sc} e V_{oc} $FF = 0,25$ ou 25% de eficiência. Figura adaptada da referência [60].

Na Figura 2.23 temos a representação para os dois casos, o ideal com $FF = 1$, e o caso onde as resistências internas do dispositivo, relacionadas à espessura do filme e aos contatos, afetam a eficiência de conversão fazendo com que I_{sc} e V_{oc} se tornem lineares e a máxima eficiência obtida seja de apenas $FF = 0,25 \%$.

2.7.3 Diagrama do Circuito Equivalente

O diagrama do circuito equivalente é usado para descrever o comportamento elétrico de sistemas fotovoltaicos. Nele o funcionamento do dispositivo fotovoltaico é simplificado através de elementos de circuitos, e assim é possível se fazer uma análise de seus fatores limitantes. Apesar do processo de fotogeração em dispositivos fotovoltaicos orgânicos e inorgânicos ser bem diferente, o mesmo diagrama de circuito equivalente (DCE) pode ser empregado em células solares orgânicas e inorgânicas, pois os processos de perdas são os mesmos. A Figura 2.24 ilustra um DCE para uma célula solar orgânica [44], onde os principais parâmetros e suas influências no processo de conversão fotovoltaica, são os seguintes:

- Corrente I_L representa a corrente gerada após a criação dos éxcitons, sem qualquer recombinação interna;
- Resistência em paralelo R_P está associada a recombinação em centro como armadilhas, interfaces doador-aceitador e também curto-circuito;
- Resistência em série R_S está associada a mobilidade de portadores de carga no semicondutor, a mobilidade pode ser afetada por acúmulo de cargas, armadilhas e outras barreiras. A resistência em série pode aumentar também com o aumento da espessura da camada. Essa resistência é responsável por perdas em forma de calor no dispositivo, efeito Joule, e torna o comportamento da curva $I \times V$ linear 2.22;
- O diodo ideal D é responsável pela forma não-linear de $I \times V$ (2.19) porém isso apenas ocorre na seguinte condição: $R_S \mapsto 0$ e $R_P \mapsto \infty$;
- A célula é capaz de gerar uma tensão entre 0 e V_{oc} dependendo da magnitude de R_C .

O uso do DCE para as células solares orgânicas produzidas nesse trabalho será de grande valia para o entendimento dos fatores que limitam a conversão e diminuem a sua eficiência. Para o cálculo das resistências em série e paralelo nos dispositivos usamos as seguintes equações [44]:

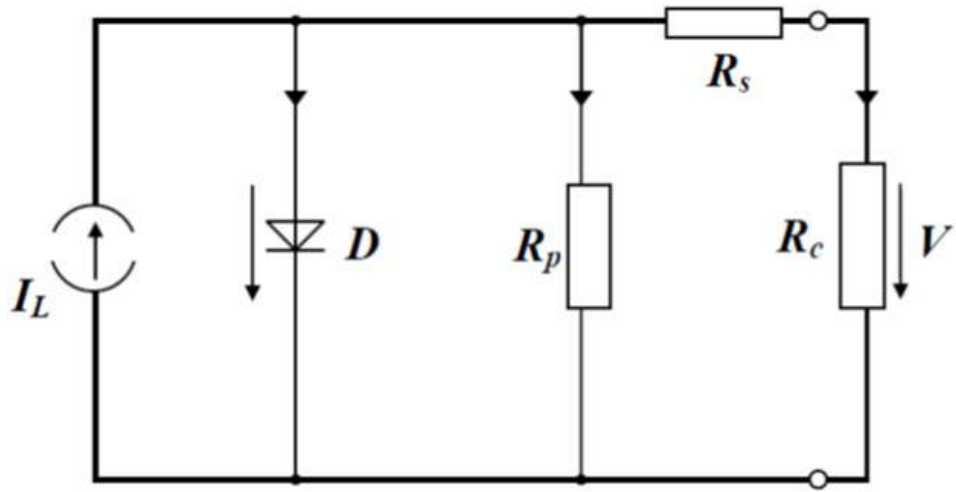


Figura 2.24: Diagrama do circuito equivalente para uma célula solar orgânica, nele são representados a fonte de corrente I_L gerada pela luz, um diodo responsável pelo comportamento não linear da corrente versus tensão, um resistor em série R_s e um resistor em paralelo R_p . Ligado ao circuito temos uma resistência de carga R_c que provoca uma queda de tensão V . Figura adaptada da referência [60].

$$R_s = \left. \frac{dV}{dI} \right|_{I=0} \quad (2.41)$$

e

$$R_p = \left. \frac{dV}{dI} \right|_{V=0}. \quad (2.42)$$

A equação 2.41 avalia a resistência em série dos dispositivos, quando a tensão aplicada ao dispositivo está próximo do valor de V_{oc} , enquanto a equação 2.42 avalia resistência em paralelo próximo do valor de I_{sc} quando a corrente aplicada está próximo da corrente de I_{sc} .

Capítulo 3

Filmes Nanoestruturados de Dióxido de Titânio

A busca por novos materiais de fácil processabilidade, baixo custo e com relativa abundância na natureza são os principais objetivos das pesquisas em células solares orgânicas. Outro objetivo a ser adicionado aos temas de investigações sobre novos materiais a serem empregados em células solares é a baixa toxicidade aos seres humanos e menor agressividade ao meio ambiente. Um candidato promissor é o dióxido de titânio, que atende a todos os requisitos mencionados e está disponível com relativa abundância na natureza. Para se ter uma ideia o titânio metálico está entre os dez elementos mais abundantes em termos de concentração presente na crosta terrestre [102] e é muito utilizado em indústrias de diferentes ramos, desde cosméticos até a indústria automotiva. No presente capítulo serão abordadas as propriedades físicas e o processo eletroquímico utilizado na obtenção do dióxido de titânio e, posteriormente, a aplicação deste óxido como camada aceitadora de elétrons em dispositivos fotovoltaicos orgânicos.

3.1 Propriedades do Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio pertence a um grupo conhecido como “metais válvula”, porque o titânio é caracterizado por apresentar uma fina camada passivante de óxido sobre sua

superfície quando exposta à atmosfera. Essa camada passivante é de difícil redução, o que a torna uma proteção contra ambientes corrosivos. Além do Ti, outros elementos, como Al, Hf, Nb, Ta e Zr, apresentam essa mesma formação espontânea de óxido, cuja espessura depende da agressividade do meio e da natureza do substrato. Valores de 2 a 5 nm de espessura ocorrem quando metais válvula são expostos ao ar em temperatura ambiente, contudo essas espessuras podem ser alteradas através de processos térmicos ou anódicos podendo atingir valores de até 1000 nm[103][104][105].

O titânio apresenta três estados possíveis de oxidação Ti^{2+} , Ti^{3+} e Ti^{4+} , que resultam nas espécies: TiO , TiO_2 , Ti_2O_3 e a combinação $TiO_2 - Ti_2O_3$. A espécie TiO , oxidação Ti^{2+} , é usada como um forte agente redutor e em meio aquoso produz a redução do hidrogênio. A espécie Ti_2O_3 , oxidação Ti^{3+} , apresenta coloração violeta e estabilidade em meio aquoso, mas também é utilizada como agente redutor. A espécie mais estável é o TiO_2 , oxidação Ti^{4+} , sendo o mais conhecido dos compostos do titânio. Este óxido comercialmente tem forma de pó branco, como ilustrado na Figura 3.1, e é insolúvel em meio aquoso, porém apresenta solubilidade em bases fortes, formando o íon titanato com fórmula molecular $[TiO_2(OH)_2]^{2-}$. Em meios ácidos severos ocorre a dissolução do TiO_2 com formação dos íons $Ti(OH)_3^{+1}$ e $Ti(OH)_3^{+2}$, deste modo o TiO_2 apresenta tanto propriedades básicas quanto ácidas[106]-[108].

Na natureza o dióxido de titânio é encontrado em três formas alotrópicas: rutilo, com estrutura cristalina tetragonal, anatase, que também apresenta estrutura tetragonal e broquita, com estrutura ortorrômbica, conforme ilustra Figura 3.2. A fase rutilo é a que apresenta maior estabilidade termodinâmica em temperaturas elevadas, maiores que $600^{\circ}C$, mas também pode ocorrer em temperatura ambiente de modo estável. As fases anatase e broquita ocorrem da temperatura ambiente até $450^{\circ}C$, sendo mais usual a fase anatase. Apesar de anatase e rutilo apresentarem estrutura cristalina similar, distorções nos octaedros formados pelos átomos de oxigênio vizinhos alteram os sítios do titânio, resultando em sítios D_{2h} para o rutilo e D_{2d} para anatase¹. Assim, a fase

¹Na notação de Schoenflies para grupos de ponto cristalinos, o grupo D_{2h} possui três eixos de rotação de 180° ortogonais entre si e um plano de reflexão horizontal em relação ao chamado eixo principal, enquanto que o D_{2d} possui planos diagonais de reflexão que bisseccionam o ângulo formado entre eixos de rotação bifoliados e ortogonais entre si[109].



Figura 3.1: Dióxido de titânio em forma de pó. Fonte Autor.

anatase apresenta quatro *clusters* (unidades de TiO_2) por célula unitária enquanto o rutilo apenas dois *clusters*. Com isso, a estrutura da anatase é mais alongada, resultando em maior volume quando comparada ao rutilo, conforme pode ser visto nas Figuras 3.2 A e B. Por conta dessa diferença de volume, as densidades cristalinas são $4,24\text{ g/cm}^3$ para o rutilo e $3,83\text{ g/cm}^3$ para anatase[110][111]. Apesar da ocorrência natural das três fases, apenas anatase e rutilo podem ser sintetizadas de modo prático, o que não ocorre com a broquita[112].

Por ter um alto índice de refração, 2,488 e 2,609, para as fases anatase e rutilo, respectivamente, o TiO_2 é muito utilizado na indústria de tintas e vernizes por apresentar um bom recobrimento de imperfeições das superfícies. Além disso esse óxido apresenta toxicidade praticamente nula e baixa reatividade química, e por isso, na indústria de cosméticos ele é utilizado como carga ou pigmento em produtos como sabonete ou creme dental. Por possuir propriedades ópticas de interesse, principalmente grande absorção no espectro do ultravioleta, é utilizado também em filtros solares. Esta característica de absorção no espectro do ultravioleta torna o TiO_2 um material bastante viável para aplicação em dispositivos fotossensíveis.

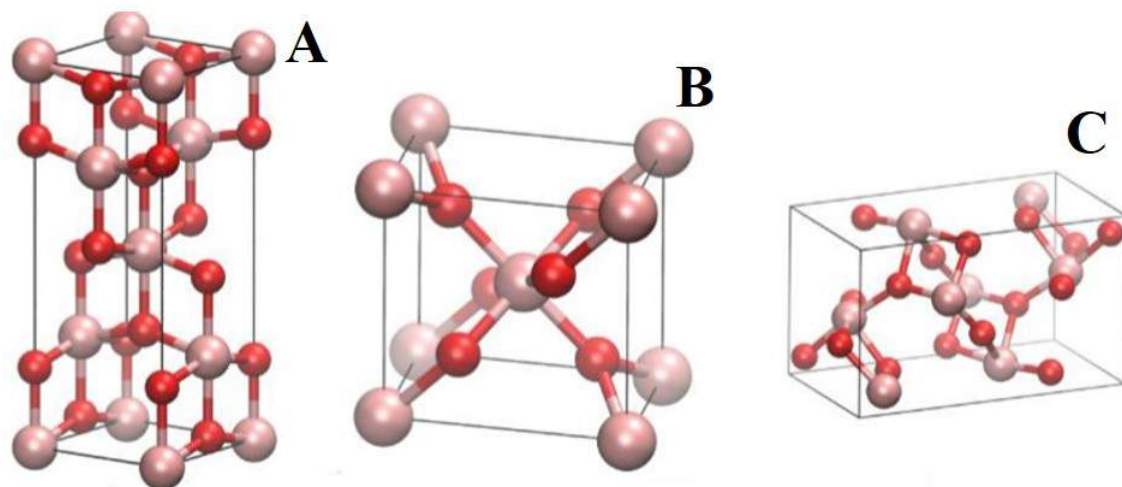


Figura 3.2: Estruturas cristalinas do dióxido de titânio: A) Anatase, B) Rutilo e C) Broquita.

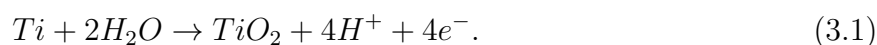
Os defeitos intrínsecos das estruturas anatase e rutilo, relacionados às vacâncias de oxigênio, contribuem para as propriedades fotoelétricas e fotoquímicas presentes[110]. Esses defeitos fazem com que o TiO_2 também possa ser utilizado como fotocatalisador no tratamento de efluentes contaminados em meios aquosos, solos e do ar[113]. A estabilidade química e baixa toxicidade do TiO_2 despertam interesse também no campo de biomateriais, onde esse óxido pode integrar a superfície de próteses atuando como facilitador do processo de osseointegração. Por apresentar propriedades elétricas de semicondutores, é conhecido como semicondutor de *bandgap* largo, também é empregado em processos de conversão energética em células solares e de combustível na geração de hidrogênio[115][114].

3.1.1 Síntese do Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio pode ser obtido por meio de diversas rotas de síntese em laboratório, a escolha do método de síntese depende apenas das propriedades estruturais e morfológicas que se desejam obter. Os principais métodos de síntese empregados na literatura são: precipitação homogênea[116][117], método solvotérmico[119][118], método hidrotérmico[120], métodos de microemulsão[121], síntese por combustão[122], sínteses eletroquímicas[123]-[125], deposição química de vapor (CVD)[126] e pelo método

sol-gel[127]-[129]. Comercialmente o TiO_2 pode ser adquirido junto a empresas especializadas, e de modo geral, consiste de uma mistura das fases anatase e rutilo na proporção de 25% e 75% respectivamente.

Como mencionado anteriormente o Ti pertence ao grupo dos “metais válvula” e naturalmente, apresenta uma camada de óxido sobre sua superfície quando exposto a atmosfera ambiente. Essa camada de óxido é fina, menor que 10 nm, mas pode ser aumentada via processo anódico. Por se tratar de um óxido resistente à corrosão esse processo deve ocorrer na presença de ácidos fortes como ácido clorídrico (HCl) ou ácido fluorídrico (HF), o TiO_2 consiste em uma excelente proteção em meios agressivos tanto ácidos quanto básicos. O processo de oxidação anódica do Ti pode ser representado pela reação 3.1:



O método eletroquímico consiste de um processo prático para obtenção de TiO_2 sobre lâminas de Ti metálico, este processo ocorre em uma célula eletroquímica contendo um eletrólito em meio aquoso ou ácido. Os eletrodos, sendo um deles a lâmina de Ti, são imersos parcialmente no eletrólito e ligados a uma fonte de corrente e tensão. Uma diferença de potencial é estabelecida entre os eletrodos iniciando assim a formação da camada de TiO_2 . As propriedades dos filmes TiO_2 anódicos obtidos podem ser variadas, mas sempre dependentes do processo eletroquímico e da composição do material anodizado[130]. A Figura 3.3 mostra esquematicamente a montagem de uma célula eletroquímica.

Existem três métodos associados ao processo eletroquímico de conversão da lâmina metálica no seu óxido correspondente, são eles galvanostático, potencioestático e potenciodinâmico. No método galvanostático é aplicada uma corrente que é mantida constante em um circuito que passa pelos eletrodos durante um intervalo de tempo. No método potencioestático uma diferença de potencial constante é aplicada entre os eletrodos e mantida assim por um período de tempo. Nesses métodos podem ser atingidos altos valores de potencial e corrente. Para *Tossato*[131] o emprego dos métodos galvanostático e po-

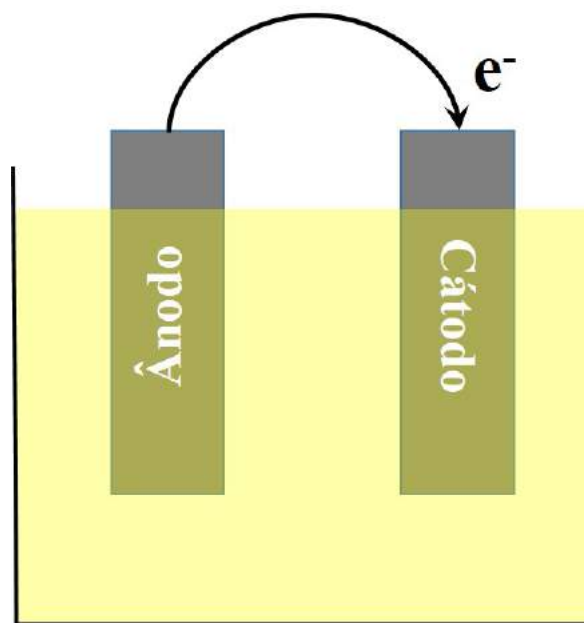


Figura 3.3: Diagrama esquemático da célula eletroquímica contendo os eletrodos parcialmente imersos no eletrólito.

tenciostático que utilizam altos valores de corrente e potencial não são favoráveis para o controle dos parâmetros de crescimento do óxido. No método potenciodinâmico, por sua vez, é aplicada uma varredura de potenciais iniciando pelo potencial inicial (V_i) até o potencial final (V_f). Assim, a aplicação do método potenciodinâmico permite o controle sobre a polarização do sistema e do passo de tensão a ser utilizado na varredura. O potencial empregado nesse método pode variar de - 1 V até 5 V[132] com passo de 1 V ou 0,5 V, por exemplo.

Independente do método eletroquímico, o tipo de eletrólito utilizado e sua concentração, a temperatura em que o processo de oxidação ocorre também têm influência direta na formação dos óxidos obtidos e, conseqüentemente, as suas estruturas obtidas. Além disso, para a formação de TiO_2 compacto utilizando eletrólito aquoso contendo ácido, pode-se utilizar ácido fosfórico (H_3PO_4) por exemplo, ou ainda, outros ácidos.

No estudo do crescimento da camada de óxido de titânio em processos eletroquímicos *Marino* [133] estudou, através do método potenciodinâmico, o crescimento do óxido e como ele está associado ao potencial aplicado. Utilizando concentração de 0,5 mol/L de H_3PO_4 e utilizando método potenciodinâmico com valores $V_i = -1,0V$ e $V_f = 5,0V$, *Ma-*

riño[133] obteve uma taxa de crescimento de 2,5 nm/V, independente do pH do eletrólito.

Schultze, Arsov e Marchenoir estudaram a estrutura apresentada pelo TiO_2 , que pode ser amorfa ou cristalina. Dependendo do potencial aplicado, do tempo da anodização e da taxa de aumento do potencial, para potenciais abaixo de 20 V[134], os filmes de TiO_2 obtidos são amorfos. De acordo com os mesmos autores a cristalização ocorre para altos potenciais, com formação da estrutura anatase[134][136], mais comum, ou combinação anatase e rutilo[135].

Souza et. al. obtiveram filmes de TiO_2 compacto usando o método galvanostático em eletrólito a base de cálcio e fósforo empregando densidades de corrente de 150 mA/cm² e 300 mA/cm² por um período de 100 segundos. Foi observado um aumento da rugosidade com elevação da densidade de corrente, a rugosidade passou de 0,9 μm , mediante a densidade de corrente de 150 mA/cm², para 3 μm a 300 mA/cm²[137]. Em outro trabalho Kawashita *et. al.*[138] investigaram o recobrimento de filmes de TiO_2 por hidroxiapatita quando expostos à solução de SBF². Os pesquisadores constataram um aumento na formação de hidroxiapatita sobre os filmes de TiO_2 , que apresentaram maior porosidade. Nesse trabalho os filmes de dióxido de titânio foram obtidos pelo método potencioestático com potenciais de 100, 150 e 180 V pelo período de um minuto de aplicação em eletrólito de ácido sulfúrico (H_2SO_4). As mudanças nos tamanhos de poros ocorreram, de acordo com os autores, com o aumento do potencial de 100 V para 180 V e 100 V para 150 V apenas.

Para a formação do TiO_2 em meio aquoso um modelo que tem sido aplicado é o modelo de alto campo (HFM)³, também conhecido como modelo de campo constante, que pressupõe a diminuição da intensidade de campo elétrico a medida que a espessura da camada de óxido aumenta. A Equação 3.2 descreve o modelo de alto campo em que A e B são constantes dependentes da temperatura em que ocorre o processo eletroquímico e devem ser medidos diretamente no eletrólito, V é o potencial aplicado entre os eletrodos, L a espessura do filme formado e j é a densidade de corrente que depende dos outros

²Solução que simula fluidos corporais, muito utilizada para avaliar crescimento células ósseas na superfície de implantes.

³Do inglês High Field Model.

parâmetros citados[133]:

$$j = A \exp \left(\frac{BV}{L} \right). \quad (3.2)$$

A obtenção de nanotubos de TiO_2 em superfícies de implantes ortopédicos e odontológicos tem atraído a atenção de vários pesquisadores pois consiste em uma maneira eficaz de aumento da área superficial que melhora da interação osso/implante e a formação de hidroxiapatita que promove a osseointegração[139] com o implante. Essa camada porosa altamente organizada pode ser obtida através de métodos eletroquímicos, sol-gel e *sputtering*. Desses processos, o eletroquímico é o que apresenta maior simplicidade de aplicação por não requerer vácuo e alvos com alta pureza, caso da técnica de *sputtering*, ou ambiente com condições controladas ou precursores, caso da técnica sol-gel.

A primeira geração de nanotubos de TiO_2 foi observada por *Zwilling et.al.* que utilizaram um eletrólito de ácido crômico contendo íons de flúor[140]. Contudo os nanotubos obtidos não apresentaram uniformidade e as espessuras das paredes dos nanotubos eram variáveis. A partir desse experimento foi possível determinar que a presença de íons flúor no eletrólito era responsável pela formação dos nanotubos de TiO_2 . A morfologia e microestrutura dos nanotubos é influenciada por fatores como pH, composição do eletrólito, concentração de íons flúor, características da superfície a ser anodizada, potencial aplicado (no caso potenciostático), temperatura e teor de água no eletrólito. Se necessário, após o processo eletroquímico os parâmetros temperatura, tempo e atmosfera do tratamento térmico podem ser utilizados para a finalização do processo[141].

A segunda geração de nanotubos de TiO_2 foi obtida por *Macak et.al.* em 2005. Neste estudo determinou-se que a variação do pH está relacionado com a espessura da camada de óxido formado, assim ocorre a obtenção de nanotubos mais alongados quando o pH tende a neutralidade[141]. Uma terceira geração de nanotubos foi obtida por *Albu et. al.* trabalhando com eletrólito orgânico. Nesse trabalho obteve-se uma camada de nanotubos de TiO_2 altamente organizada em um arranjo hexagonal. A Figura 3.4 ilustra alguns exemplos de estruturas tubulares de TiO_2 [141].

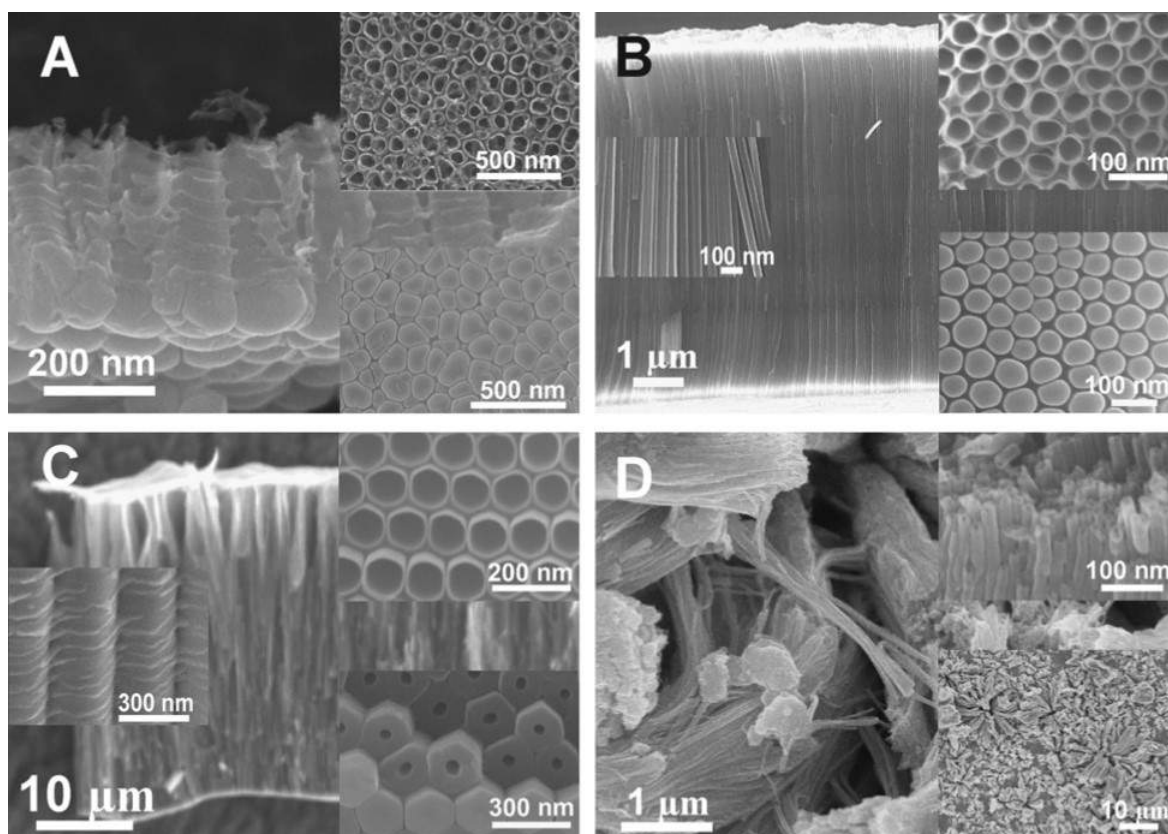


Figura 3.4: Imagens de MEV de nanotubos de TiO_2 obtidos por diferentes rotas eletroquímicas. Em A) estrutura típica obtida com eletrólitos contendo HF, B) eletrólito de glicerol e flúor e C) eletrólito de etilenoglicol e flúor. Nos *insets* superiores vista superior dos nanotubos e *insets* inferiores vista da base dos nanotubos. Em D) são mostrados nanotubos obtidos pela técnica RBA (*rapid breakdown anodization*) esse tubos crescem em grupos desorganizados em elevados potenciais. Figura adaptada da referência [141].

O titânio apresenta naturalmente uma fina camada de óxido sobre sua superfície, como já mencionado. Para que essa camada possa ser aumentada um processo eletroquímico pode ser realizado sobre o titânio metálico. Quando a lâmina de Ti é imersa em um eletrólito aquoso contendo ácido fosfórico (H_3PO_4) e um potencial é aplicado sobre a lâmina, ocorre a conversão do Ti em TiO_2 . O revestimento de óxido pode ser dissolvido na presença de ácidos fortes. Dependendo da sua concentração, pode promover desde a dissolução parcial do TiO_2 ou até a sua completa remoção. Em baixas concentrações em massa (menor que 0,05%) ocorre apenas a formação de óxido compacto, para concentrações consideradas elevadas (maiores que 1%) a taxa de dissolução do óxido compacto é alta sendo praticamente todo ele consumido. Para concentrações de 0,3% até 0,5% de íons

flúor no eletrólito ocorre uma competição entre formação do óxido compacto de titânio e sua dissolução parcial, assim formando uma estrutura porosa/tubular[139].

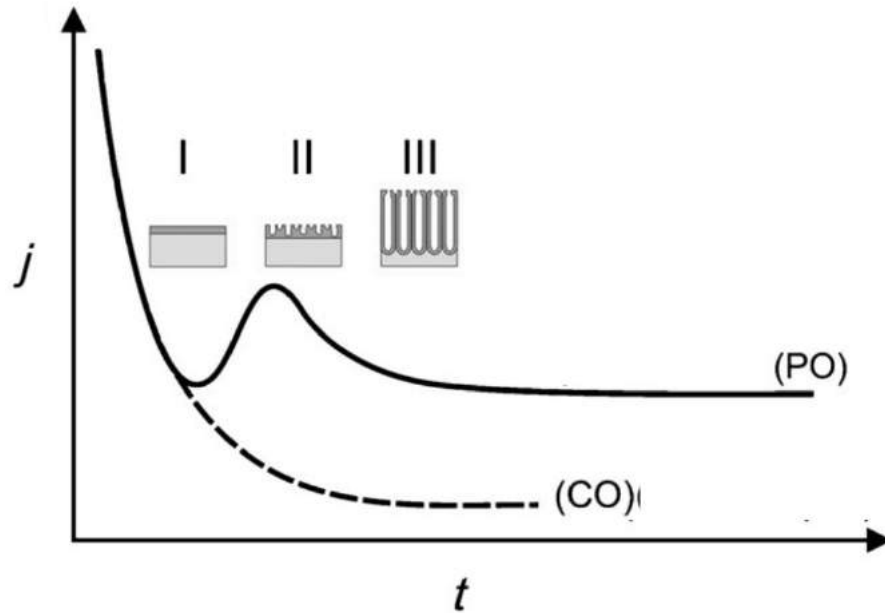


Figura 3.5: Curva típica de densidade de corrente versus tempo do processo de anodização, CO representa a curva para o óxido compacto e PO para o óxido poroso[139].

A Figura 3.5 ilustra o processo de competição entre formação do TiO_2 compacto e a sua dissolução. Através do monitoramento é possível separar o processo eletroquímico de formação da camada de TiO_2 em três situações. Em I é ilustrada a situação em que há baixa concentração de íons flúor presentes no eletrólito e ocorre apenas a formação do óxido compacto, ilustrado pela diminuição da densidade de corrente *versus* o tempo. Quando a concentração de íons flúor é suficiente no eletrólito para promover a competição oxidação/dissolução, as situações II e III passam a ocorrer. O comportamento da densidade de corrente em função do tempo quando as situações II e III se manifestam, é representado pela curva contínua, Figura 3.5, com um aumento em II da densidade de corrente devido aos canais ou estruturas que facilitam a passagem dessa pela estrutura porosa[139].

3.1.2 Dióxido de Titânio em Células Solares

Em todos os casos citados anteriormente, o objetivo principal dos trabalhos foi utilizar a modificação morfológica do TiO_2 para melhorar a resposta de implantes feitos de Ti metálico através da modificação superficial usando processos eletroquímicos, porém muitos outros trabalhos investigaram aplicações das micro e nanoestruturas de TiO_2 . Portanto, a utilização de micro e nanoestruturas de TiO_2 não é exclusiva da área biomédica. Dentre essas áreas destacam-se, por exemplo o estudo de sensores de gases, como o de hidrogênio, ou o estudo de dispositivos fotossensíveis, como as células solares.

No Instituto de Físico-química do Instituto Federal de Tecnologia da Suíça, *Grätzel* e *O'Regan* desenvolveram em 1991 o primeiro dispositivo fotovoltaico orgânico que continha TiO_2 em sua estrutura. Esse dispositivo de fotoconversão solar foi confeccionado com o objetivo de se utilizar materiais de baixa/média pureza em um processo de fabricação de baixo custo. Ainda segundo os autores, para época, os processos de fabricação de células solares convencionais, baseadas em silício, eram caros e um novo processo que permitisse a obtenção de dispositivos eficientes era necessário. A Figura 3.6 A ilustra a estrutura do dispositivo que ficou conhecido na literatura como *célula de Grätzel*[142][143].

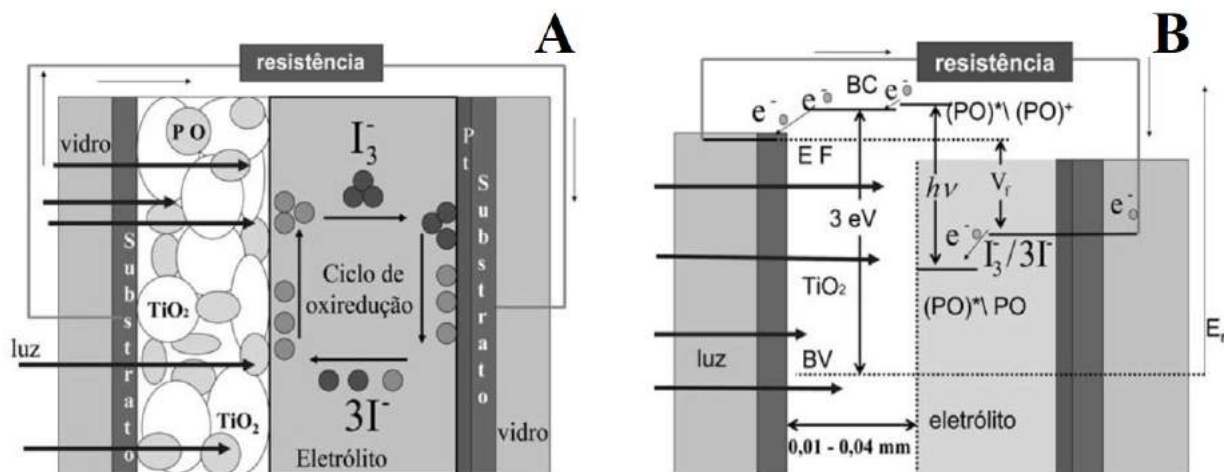


Figura 3.6: Estrutura da célula baseada em corante A) e seus respectivos níveis energéticos B) adaptada da referência[144].

A célula de *Grätzel* é um dispositivo fotoeletroquímico baseado em dióxido de titânio e corantes orgânicos, que através de processos físico-químicos converte radiação solar em

energia elétrica. O processo de confecção da célula de *Grätzel* consiste na deposição de TiO_2 em forma de solução coloidal sobre uma lâmina de vidro contendo um óxido condutor, essa lâmina é posteriormente sinterizada a $450^{\circ}C$ para que a camada de TiO_2 adquira as propriedades semicondutoras porosas. Sobre o TiO_2 é adicionado um corante orgânico sensibilizador para ampliar o espectro de absorção do dispositivo. O segundo contato é formado de uma lâmina de vidro contendo um filme metálico de platina e as partes semicondutora e condutora são postas em contato por meio de um eletrólito contendo íons de iodo. O dispositivo é, então, selado para que o eletrólito seja mantido em seu interior.

A interação da radiação solar ao encontrar a grande área de absorção, proporcionada pelo TiO_2 impregnado pelo corante, excita os elétrons presentes no nível HOMO para o nível LUMO deste corante. Posteriormente esses elétrons são redirecionados para a banda de condução do TiO_2 e por fim, para o contato elétrico e ao circuito externo. A vacância ou buraco deixada pelo elétron ao ser excitado é rapidamente preenchida por um elétron presente no eletrólito, causando sua oxidação. Perto do eletrodo contendo o filme de platina o eletrólito é reduzido criando assim um ciclo de oxirredução, que permite um circuito elétrico em todo o dispositivo, esse processo está representado na Figura 3.6 B.

As células de *Grätzel* foram testadas sob simulação de luz solar seguindo o padrão AM 1.5 e sob incidência de radiação solar ambiente. Os valores de eficiência de conversão encontrados estão entre 7,12 % e 7,9 %, com fatores de preenchimento de 0,76 e 0,685 respectivamente. Para iluminação direta do sol a eficiência de conversão subiu para 12 % e os fatores de preenchimento permaneceram acima de 0,7 mesmo com baixa intensidade de iluminação, menor que $5 W/m^2$. Esses resultados motivaram investigações objetivando melhorias de estrutura, seja do dispositivo ou do filme de TiO_2 , seja da otimização dos materiais empregados (corante sensibilizador, eletrólito e a escolha do segundo eletrodo)[145].

As inúmeras propriedades apresentadas pelo TiO_2 , principalmente as semicondutoras, atraíram a atenção para o seu uso em dispositivos fotossensíveis e células solares. O TiO_2 é um semicondutor de *bandgap* largo, com 3,0 eV para a fase rutilo e 3,2 eV para fase anatase, sendo que ambas apresentam *bandgap* indireto e são as fases mais

utilizadas na confecção de dispositivos fotossensíveis[111]. Os resultados mostrados por *Grätzel* e *O'Regan* motivaram a utilização do TiO_2 não apenas em células fotossensíveis orgânicas baseadas em corantes, mas também em células orgânicas de estado sólido baseadas em polímeros conjugados[146][1][48]. Quando o TiO_2 em forma cristalina é misturado à camada polimérica, atua como centro de dissociação de éxcitons e como aceitador de elétrons, residindo nessas características a principal aplicação deste óxido em dispositivos. Outra possibilidade da utilização do dióxido de titânio em dispositivos é na estrutura em bicamada, na qual pode proporcionar uma camada com grande área superficial para maior dissociação de éxcitons, com a diferença de que neste caso a camada ativa polimérica apresente pequenas espessuras.

Nathan et.al. investigaram a combinação do polímero conjugado poli(3-hexiltiofeno)⁴ com TiO_2 criando-se uma heterojunção interpenetrante maximizando a área de dissociação de éxcitons[147]. A tensão de circuito aberto (V_{oc}) obtida em média para os dispositivos foi de 300 mV, enquanto a corrente média de curto circuito foi de $0,68 \text{ mA/cm}^2$. Outro trabalho que investigou a construção de nanoestruturas de TiO_2 foi o de *Lee* e *Jho*, que produziram nanopilares de dióxido de titânio usando óxido de alumínio como molde. O óxido de alumínio possuía uma série altamente organizada de poros com 70 nm de diâmetro que foi preenchida com um precursor de $TiCl_4$ e pela técnica sol-gel os nanopilares foram obtidos. Sobre os pilares foi depositada uma camada de poli(3-hexiltiofeno) e como eletrodos para o dispositivo foram usados prata e óxido de estanho dopado com índio. O dispositivo estudado por *Lee* e *Jho* apresentou $V_{oc} = 620 \text{ mV}$ e $I_{sc} = 1,8 \text{ mA/cm}^2$ [148].

Arranjos altamente organizados de TiO_2 dopados com carbono foram produzidos por *Zhao et. al.* para atuarem como camada altamente fotoativa no espectro solar visível para aplicação em dispositivos fotovoltaicos. *Zhao et. al.* usando o método potenciostático produziram arranjos de nanotubos de TiO_2 pela anodização de Ti metálico imerso em eletrólito de etileno glicol, contendo fluoreto de amônio (NH_4F), com concentração de 0,25 % em peso e ácido fluorídrico (HF), com concentração de 0,02% em

⁴No próximo capítulo esse material será detalhado.

peso. O potencial aplicado foi de 40 V por uma hora a uma temperatura de -10°C . Os arranjos de nanotubos foram submetidos a tratamento térmico por uma hora em atmosfera rica em acetileno(C_2H_2). Medidas de espectrometria fotoelétrica de raios X (XPS) confirmaram a dopagem pelo carbono, enquanto que medidas de espectro de UV-Vis e de fotoluminescência indicaram um máximo de absorção no espectro visível, indicando um deslocamento do ultravioleta, região característica de absorção do TiO_2 [149].

Em seu trabalho *Baek et.al.*[150] demonstraram a criação de células solares orgânicas utilizando nanoestruturas de TiO_2 , essas nanoestruturas foram obtidas por uma combinação de técnicas de litografia e impressão em escala nanométrica. Sobre a camada de TiO_2 estruturada foi depositada uma mistura de P3HT:PCBM para promover a criação de uma camada ativa e como eletrodo metálico o ouro foi escolhido e termicamente evaporado sobre a camada ativa dando ao dispositivo uma área ativa de $0,1\text{ cm}^2$.

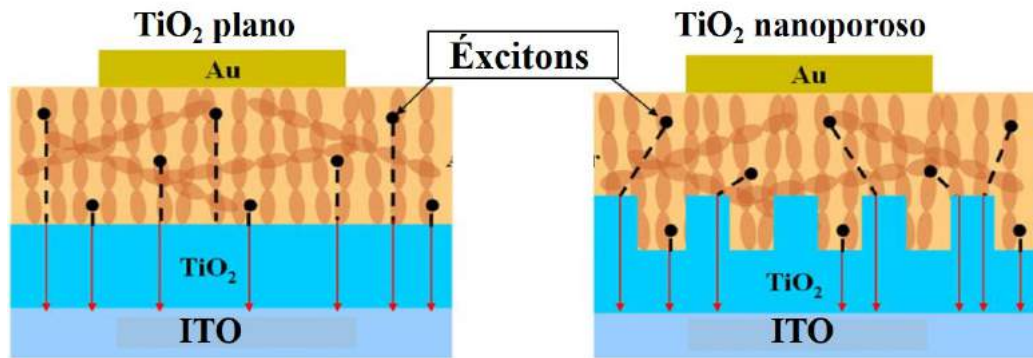


Figura 3.7: Comparação esquemática de dois dispositivos contendo TiO_2 plano e poroso, adaptado da referência [150].

A Figura 3.7 mostra esquematicamente a comparação entre dispositivos contendo TiO_2 plano, esquerda, e nanoporoso, direita, além de representar a formação e movimentação dos excitons na camada ativa. Na figura a esquerda é possível notar que o caminho a ser percorrido pelos excitons é maior se sua criação ocorrer distante da interface. Fato esse que resultaria em uma menor quantidade de excitons que poderiam ser dissociados na interface aceitador/doador pois, como já mencionado, as distâncias de difusão para os excitons são curtas.

Quando comparados os resultados de densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc})

e eficiência quântica externa (PCE) entre os dispositivos contendo TiO_2 plano com os dispositivos contendo TiO_2 poroso constatou-se um aumento de 6,80 mA/cm^2 para 7,71 mA/cm^2 e 1,19% para 1,49 % do dispositivo com óxido plano para o dispositivo com óxido poroso. Apesar de pequenos, ocorreram aumentos nos valores de tensão de circuito aberto (V_{oc}) e efeito de preenchimento (FF), sendo esses valores de $V_{oc} = 0,44$ V e FF = 39,6 para o dispositivo com óxido plano e $V_{oc} = 0,45$ e FF = 43,1 para o dispositivo com óxido poroso. Outro ponto a ser mencionado foi a diminuição da resistência em série que os dispositivos com óxido poroso apresentaram em comparação com os dispositivos contendo o óxido plano, o valor da resistência caiu de 13,5 para 10,6 Ωcm^2 .

3.2 Nanoestruturas de Dióxido de Titânio

Das diversas técnicas possíveis para a criação de nanoestruturas de dióxido de titânio citados nos estudos apresentados na seção anterior, o processo eletroquímico foi selecionado para estudos apresentados neste trabalho, devido sua praticidade e também a sua aplicabilidade industrial. Pretende-se, neste trabalho, aplicar nanoestruturas de TiO_2 como camada aceitadora de elétrons e como meio para promover o aumento de área superficial em dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Para que os parâmetros do processo eletroquímico pudessem ser escolhidos, testes foram realizados variando o tempo e o potencial utilizados na oxidação. Como material precursor do TiO_2 foi escolhido titânio metálico, as ligas de titânio são classificadas em graus conforme as normas da ASTM⁵[151]. A classificação de graus do Ti podem variar de 1 a 12 conforme a concentração de elementos de liga para sua aplicação. Os Graus de 1 a 4 são mostrados na Tabela 3.1, esses graus considerados comercialmente puros.

Para que possa ser utilizado em implantes ortopédicos o Ti deve estar de acordo com a norma ASTM F67-95,⁶ a qual estabelece parâmetros para que impurezas não sejam liberadas no organismo. Como o desenvolvimento dessa parte do trabalho foi pautado na conversão do Ti metálico em TiO_2 por processo eletroquímico e não há restrição ao

⁵American Society for Testing and Materials.

⁶*Standard Specification for Unalloyed Ti for Surgical Implant Applications.*

Tabela 3.1: Composição elemental máxima % em ligas de Ti comercialmente puros por grau.

Elemento	Grau 1	Grau 2	Grau 3	Grau 4
N	0,03	0,03	0,05	0,05
C	0,10	0,10	0,10	0,10
H	0,0125	0,0125	0,0125	0,0125
Fe	0,20	0,30	0,30	0,50
O	0,18	0,25	0,35	0,40

grau de pureza, foi escolhido o titânio grau 2 por sua disponibilidade comercial e custo acessível.

3.3 Oxidação do Ti Metálico

A peça de titânio adquirida possuía dimensões de 1 m x 0,14 m x 0,002 m. Para preparo das lâminas a peça original foi cortada em peças menores com dimensões de 10 mm x 20 mm x 1 mm pelo processo de erosão a fio na empresa Elff - erosão a fio e usinagem LTDA. As lâminas de Ti passaram por um processo de retirada de resíduos oriundos do processo de corte, o que constituiu de duas etapas: utilização de escova de aço para retirar resíduos do processo de corte, lavagem em água destilada com detergente e posteriormente secagem com papel absorvente. Para remover contaminantes orgânicos das lâminas foi utilizado banho ultrassônico com acetona e álcool isopropílico por trinta minutos respectivamente. Finalmente as lâminas foram armazenadas em sílica gel para evitar acúmulo de umidade.

O preparo das superfícies de Ti a serem oxidadas consistiu em lixar estas superfícies utilizando lixas de três diferentes granulometrias, 280, 600 e 1000 grãos por cm^2 . O processo de lixamento ocorreu na sequência da menor para a maior granulometria, sendo que em cada lixa as lâminas foram rotacionadas em 90° , para eliminar marcas superficiais. Após o lixamento as peças foram submetidas a um banho ultrassônico em acetona, álcool isopropílico e água bidestilada por quinze minutos, e sempre nessa ordem.[152]-[158].

Na montagem da célula eletroquímica os eletrodos utilizados foram uma lâmina de aço inox, atuando como cátodo, e uma lâmina de Ti, atuando como ânodo, Figura

3.8. Esses eletrodos foram fixados na parte superior da célula, utilizada como tampa, posicionados paralelamente e separados por uma distância de 2,0 cm. Estes parâmetros foram mantidos em todos os processos de oxidação.

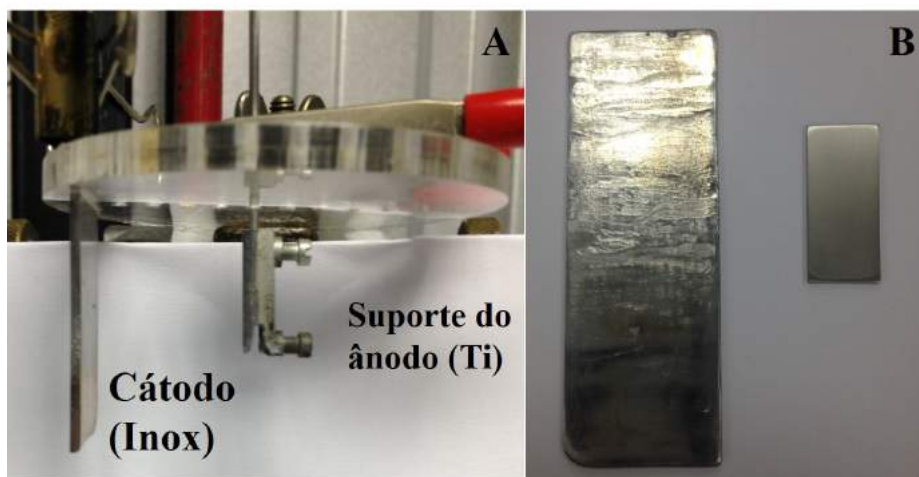


Figura 3.8: Disposição dos eletrodos no interior da célula eletroquímica A) em B) são mostrados os eletrodos, a esquerda a lâmina de inox e a direita a lâmina de titânio. Fonte: Autor.

A Figura 3.8 mostra a disposição dos eletrodos no interior da célula eletroquímica, e também compara as dimensões dos eletrodos Figura 3.8 B. As dimensões do eletrodo de Ti foram de 20 mm x 10 mm x 2 mm e do eletrodo de aço inox foram de 55,3 mm x 21,8 mm x 1,5 mm. Ambos os eletrodos foram imersos parcialmente no eletrólito aquoso, que consistiu numa mistura de ácido fosfórico (H_3PO_4) e ácido fluorídrico (HF). As concentrações utilizadas foram 1 mol/L de H_3PO_4 e 0,3% de HF em massa para garantir a presença de íons flúor no eletrólito[141], esse valores foram escolhidos para ocorresse a formação de uma estrutura de óxido porosa, como ilustrado na Figura 3.5.

A técnica eletroquímica escolhida foi a potenciostática, na qual o potencial permanece constante entre eletrodos. Tal escolha foi feita por apresentar maior simplicidade em termos de parâmetros a serem controlados e equipamentos utilizados. Como a morfologia do TiO_2 depende do potencial aplicado e do tempo de oxidação, foram testadas duas combinações de potencial e tempo. Como escolhas iniciais foram utilizados os potenciais de 20 e 25 V por períodos de 15 e 30 minutos de modo combinado pautados na literatura, conforme Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Parâmetros de oxidação das lâminas de titânio metálico.

Parâmetros		
Número de amostras	Potencial de oxidação	Tempo de oxidação
3	20 V	15
3	25 V	30

3.3.1 Caracterização dos Filmes de Dióxido de Titânio por MEV

A Figura 3.9 mostra um grupo de lâminas de Ti após o processo de anodização em 20 V por 30 minutos. A coloração dos óxidos obtidos sobre o Ti metálico pode variar de púrpura para tons esverdeados e até dourados. Essa coloração foi observada em todas as lâminas de Ti submetidas ao processo eletroquímico de oxidação, independente do potencial e tempo aplicados. Todas as amostras obtidas foram feitas no regime de triplicata e em combinações de parâmetros de potencial aplicado e tempo conforme Tabela 3.2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram feitas em todas as lâminas, de Ti seguindo a combinação de parâmetros investigados. Como técnica auxiliar medidas de EDS (espectroscopia de energia dispersiva) também foram realizadas para determinar quais espécies químicas estavam presentes nas superfícies das lâminas.

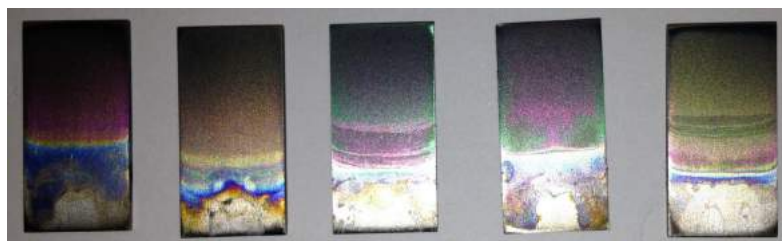


Figura 3.9: Lâminas de Ti metálico após processo de oxidação em célula eletroquímica. Fonte: Autor.

As imagens obtidas pela técnica de MEV foram realizadas em várias regiões das amostras para atestar representatividade das nanoestruturas obtidas. Imagens das regiões anodizadas e não anodizadas foram feitas para comparar as diferenças. A Figura 3.10 compara duas magnificações para a superfície do titânio metálico não exposta ao eletrólito.

Na Figura 3.10 A é possível notar a orientação das marcas deixadas pelo processo de lixamento utilizado no preparo da lâmina de Ti para a anodização e além dessas marcas

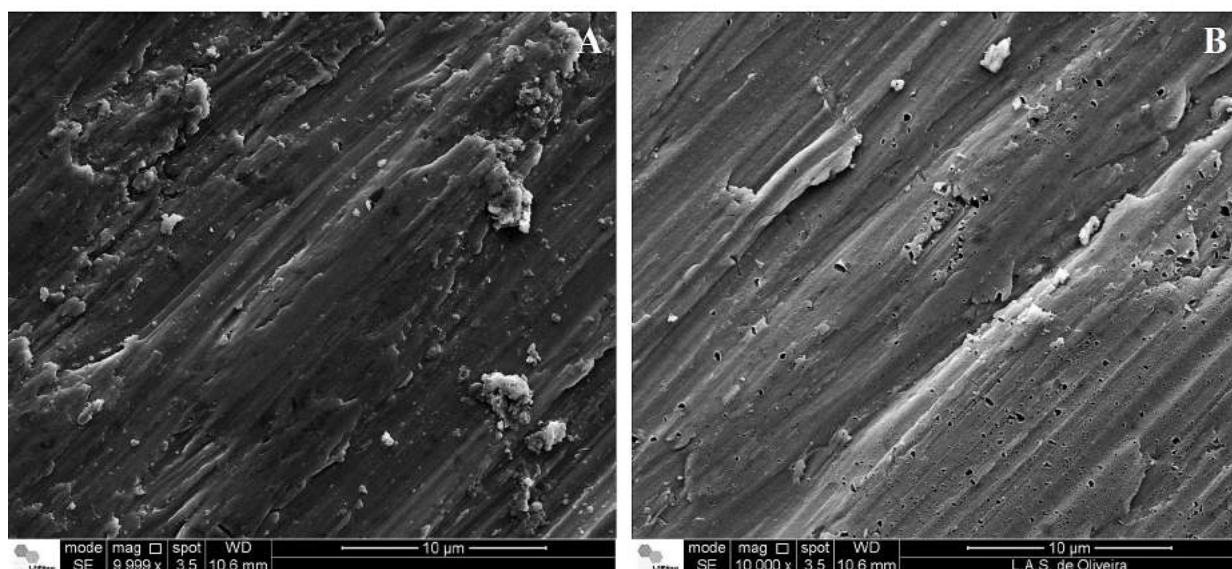


Figura 3.10: Comparativo em duas magnificações da superfície de titânio metálico. Em A) um aumento de 1000x e em B) um aumento de 50.000x. Fonte: Autor.

é possível notar, mais evidenciado na Figura 3.10 B pequenas estruturas. Essas imagens foram obtidas de uma região não anodizada de uma das lâminas de titânio, imagens como essas foram obtidas para todas as lâminas desse primeiro teste.

Na Figura 3.11 são mostradas quatro imagens com magnificações diferentes para as estruturas obtidas pelo processo eletroquímico, pode-se ver nessas imagens uma série de estruturas porosas que podem ser comparadas a estrutura apresentada por uma esponja por exemplo. As quatro imagens são de amostras anodizadas com diferentes parâmetros de potencial e tempo, o ponto comum a ser observado nas quatro imagens é a formação dos poros com diversos diâmetros e até mesmo estruturas abaixo da superfície, como pode ser visto na Figura 3.11 A, e com mais detalhe em Figura 3.11 C. Como detalhado nos trabalhos citados no capítulo anterior o ataque dos íons flúor presentes no eletrólito possibilitou a formação dessa estrutura nanométrica.

Na Figura 3.12 A e B comparam-se duas imagens com mesma magnificação para duas regiões diferentes, uma de Ti metálico e outra que foi submetida ao processo de anodização com potencial de 20 V por 15 minutos. Por essa figura é possível perceber, mesmo que sutilmente, a diferença entre as imagens. Na Figura 3.12 B aparecem poros distribuídos na superfície, enquanto que na Figura 3.12 A esses poros não são no-

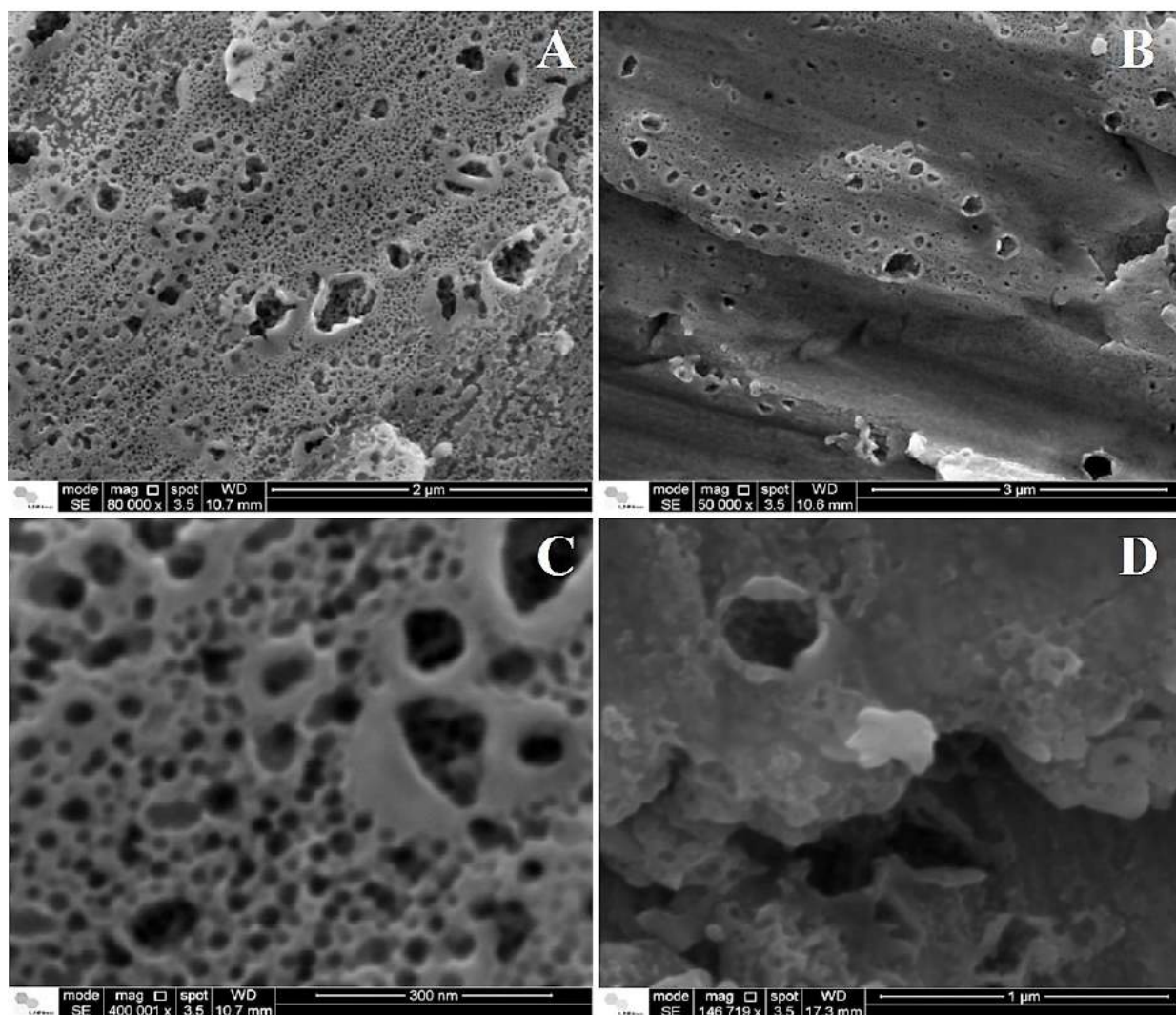


Figura 3.11: Comparativo das nanoestruturas obtidas pelo processo eletroquímico em diferentes tempos e potenciais aplicados. Fonte: Autor.

tados. Outras amostras que foram submetidas a processo de anodização, ainda seguindo parâmetros indicados na Tabela 3.2 também apresentaram comportamento semelhante, indicando a reprodutibilidade da técnica eletroquímica aplicada. A nanoestrutura, semelhante a uma esponja, pode ser melhor percebida na Figura 3.12 C e D, que apresenta maiores magnificações e permite observar em detalhe a estrutura nanométrica irregular obtida.

Como observado nos resultados obtidos através das imagens de MEV, o processo de obtenção da camada de TiO_2 com estrutura nanoporosa está de acordo com o exposto

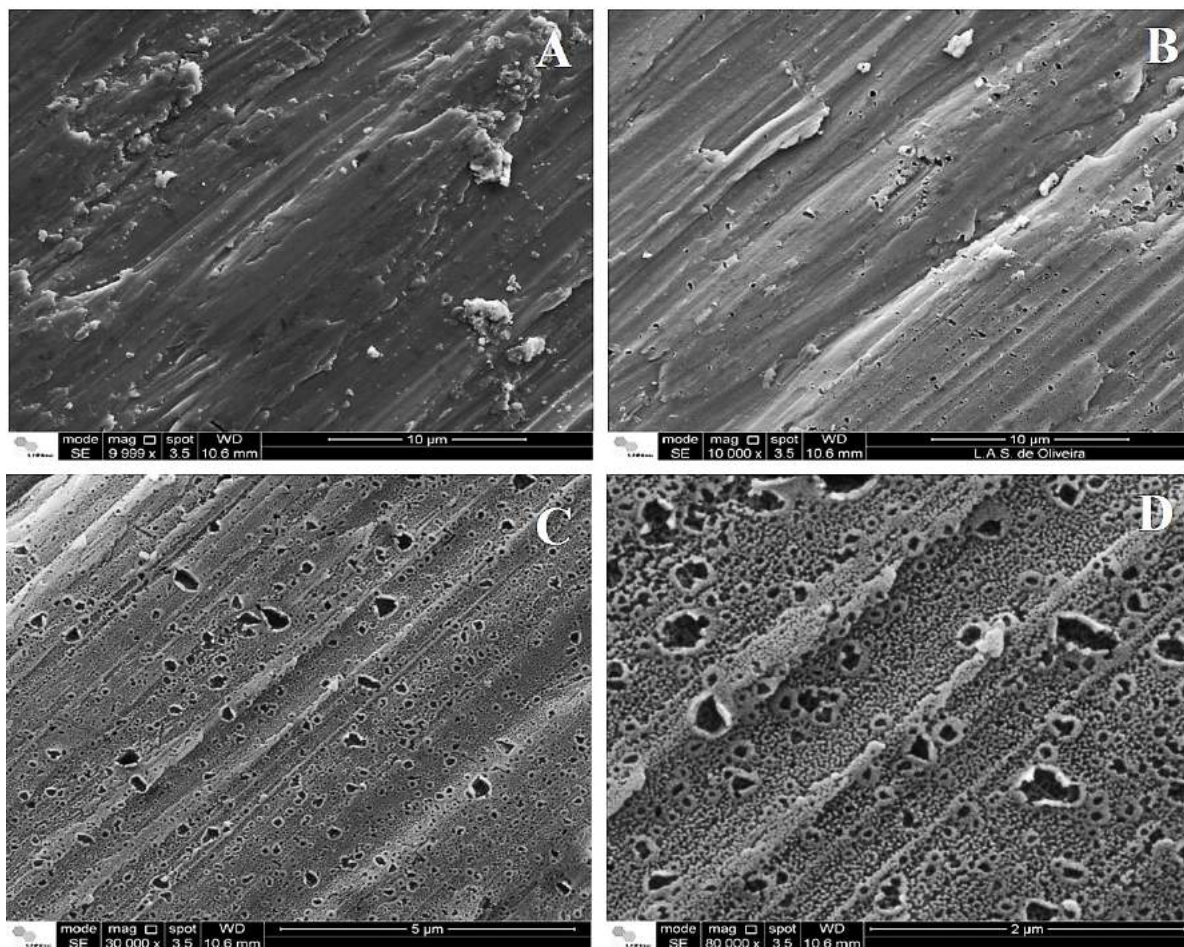


Figura 3.12: Comparativo entre uma região não oxidada, imagem A, e regiões oxidadas, imagens de B a C. Fonte: Autor.

na literatura, pois a formação dessa camada ocorreu devido ao ataque dos íons de flúor na camada de óxido compacto também formada durante o processo. O tempo em que os íons de flúor agem sobre a camada de óxido também é importante para o processo de nanoestruturação do TiO_2 , assim este parâmetro será discutido mais detalhadamente com base nas imagens de MEV.

Para efeito de análise da influência do tempo no processo de anodização, a Figura 3.13 apresenta imagens de superfícies de Ti oxidadas mediante potencial de 20 V, mas em tempo de trinta minutos, Figura 3.13 A, e tempo de quinze minutos, Figura 3.13 B. Para tempos de trinta minutos no processo de oxidação, Figura 3.13 A, a camada de TiO_2 apresenta maior densidade superficial de poros, e com tamanhos diversos, em comparação

com a Figura 3.13 B. Esta comparação mostra que o tempo adotado no processo de anodização terá um papel importante na modificação das nanoestruturas já obtidas, pois um tempo maior de exposição ao eletrólito tende a aumentar a dissolução da camada de TiO_2 .

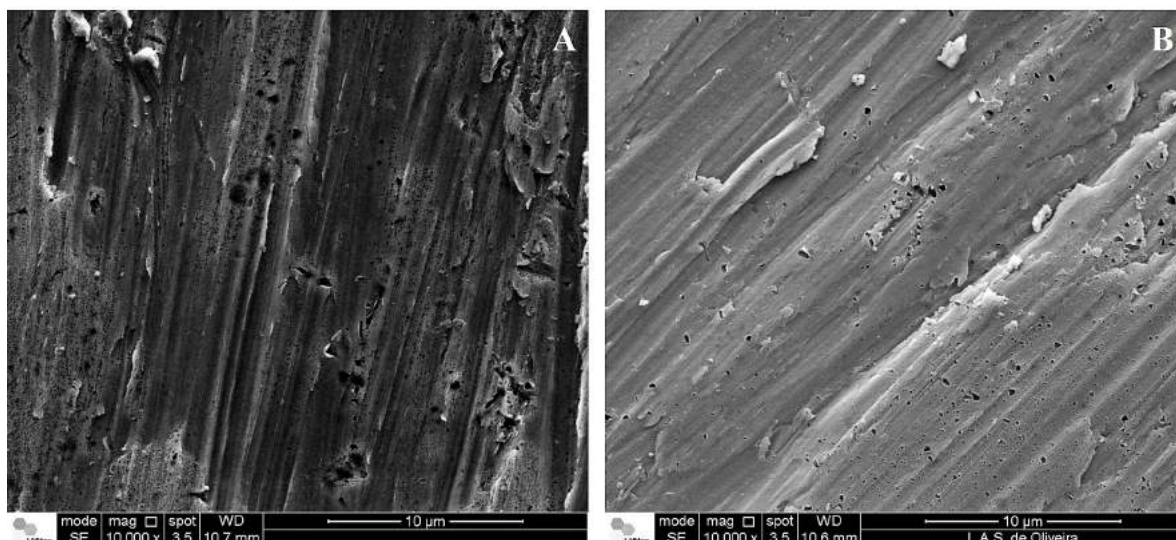


Figura 3.13: Comparativo entre superfície do Ti oxidada por trinta minutos em um potencial de 20 V, imagem A), e oxidada por 15 minutos em um potencial de 20 V, imagem B). Fonte: Autor.

Outro parâmetro testado foi o potencial de anodização das lâminas de Ti, a Figura 3.14 apresenta imagens de MEV para lâminas anodizadas em um potencial de 25 V. Nas imagens da Figura 3.14 A e B o tempo adotado para a oxidação foi de 15 minutos, enquanto que nas imagens da Figura 3.14 C e D este tempo foi de trinta minutos. A mudança no potencial aplicado de 20 V para 25 V não alterou a formação da camada porosa de TiO_2 , pois quando comparadas as imagens da Figura 3.14 e a Figura 3.12, a estrutura continua semelhante a uma esponja. Contudo, observou-se que o tempo de anodização exerce influencia na formação da camada de óxido em ambos os potenciais. Os poros que aparecem na Figura 3.14 C e D apresentam distribuição e um aspecto maior, quando comparados aos poros da Figura 3.14 A e B, isso se deve ao maior tempo de exposição ao processo eletroquímico, que resultou num maior ataque à camada de dióxido de titânio formado.

As combinações de potencial e tempo de oxidação nas lâminas de Ti, testados até o momento, foram eficazes na formação das camadas de TiO_2 que apresentam estruturas

nanométricas irregulares. O tempo de exposição ao eletrólito contendo íons flúor é um importante parâmetro a ser considerado na formação da nanoestruturas de TiO_2 , pois observou-se para tempos maiores a tendência de formação de estruturas porosas maiores. Testes com períodos de oxidação maiores que trinta minutos foram testados e serão detalhados mais a frente no texto.

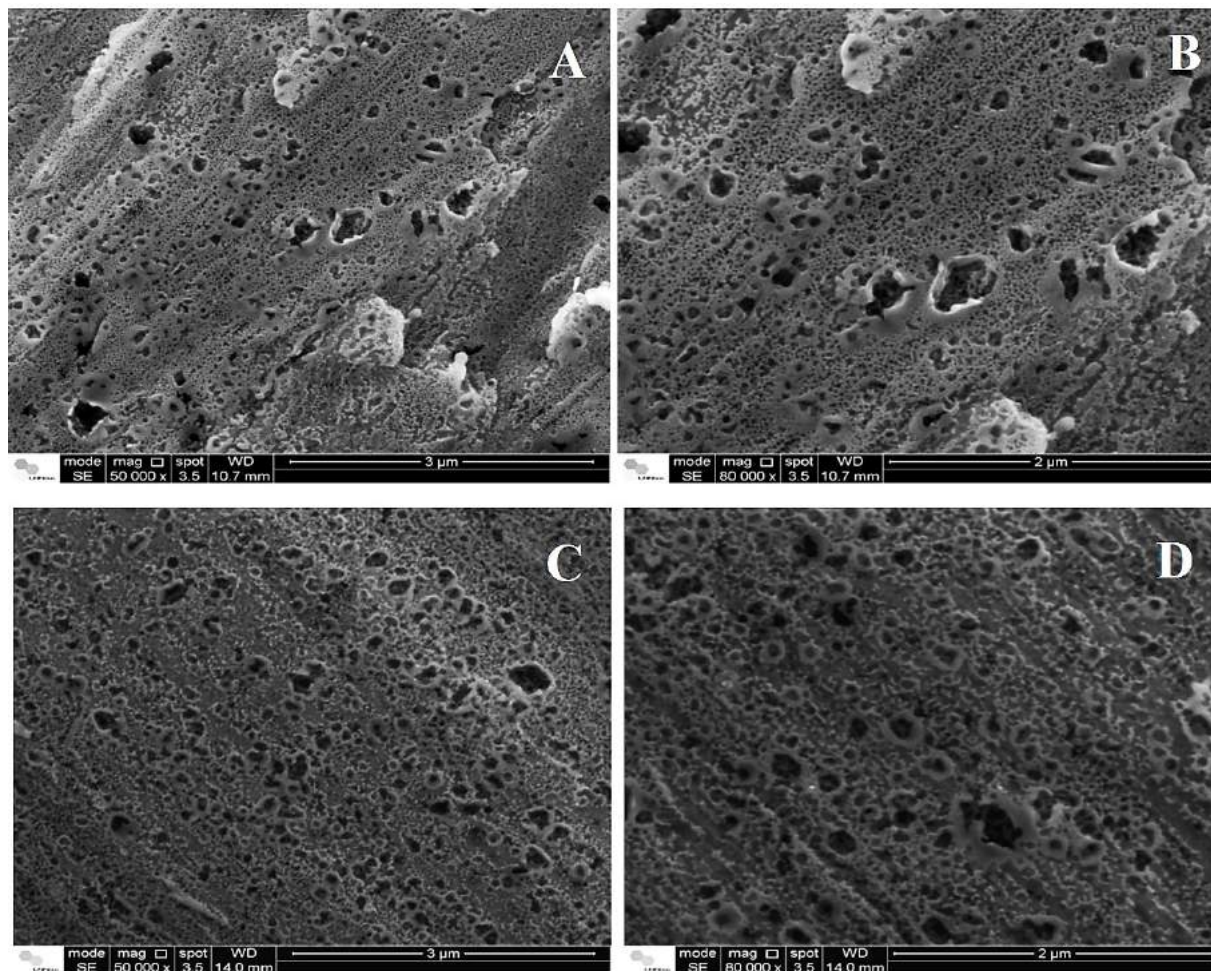


Figura 3.14: Oxidação de Ti em potencial de 25 V por 15 minutos, mostrado nas imagens A) e B), e por 30 minutos, em C) e D). Fonte: Autor.

3.3.2 Caracterização do Dióxido de Titânio pela técnica EDS

As imagens obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura permitiu determinar, com magnificações variadas a morfologia das camadas de TiO_2 obtidas pelo processo eletroquímico, em paralelo análise pela técnica EDS (espectroscopia de energia

dispersiva) também foi realizada para cada lâmina de Ti que foi submetida ao processo de oxidação. A técnica EDS consiste na análise dos fótons de raios-X gerados pelas espécies presentes na amostra quando varridas pelo feixe de elétrons proveniente do microscópio eletrônico. Dessa forma é possível determinar quais espécies químicas estão presentes na superfície e também identificar possíveis contaminantes que poderiam afetar, por exemplo, o processo de dissociação de éxcitons atuando como armadilhas de cargas fotogeradas.

A análise por EDS foi realizada em duas regiões da lâmina de titânio, sendo uma região sem presença do óxido e outra com a presença do óxido, o espectro obtido nesta análise é apresentado Figura 3.15. No espectro da Figura 3.15 A, associado à região sem óxido, aparecem apenas os picos para o Ti metálico, conforme esperado, mas também é denotada a presença de Carbono e Silício, que provavelmente têm origem no processo de preparo, consistindo de uma pequena contaminação provocada pelo carvão de silício presente nas lixas utilizadas. Na região com presença de TiO_2 , Figura 3.15 B, tem-se os picos referentes ao Ti metálico, TiO_2 (com maior intensidade) e picos de menor intensidade para o Carbono, Flúor e Enxofre. A presença do flúor se deve ao ácido fluorídrico adicionado ao eletrólito para atacar o óxido compacto de titânio, que é formado no início do processo de formação das nanoestruturas.

A Figura 3.16 mostra o mapa elementar para a superfície de TiO_2 analisada pela técnica de EDS, nessa figura pode ser observado a distribuição dos elementos presentes após o processo eletroquímico. Na Figura 3.16 B e 3.16 C observa-se a distribuição de titânio e oxigênio por toda a área varrida, a presença desses elementos está associada a camada de TiO_2 formada sobre a superfície metálica do Ti exposto ao processo de oxidação. A Figura 3.16 A e 3.16 D representam a distribuição superficial de silício e carbono respectivamente, e suas presenças se devem ao processo de lixamento. Diferente dos outros elementos vistos na 3.16 o silício é o único que aparece em pontos concentrados. A distribuição dos elementos mostrados pela técnica de EDS indicam que a camada porosa é formada por TiO_2 com presença em menor quantidade de carbono e silício, em conjunto com as imagens de microscopia eletrônica de varredura foi possível determinar que o processo eletroquímico converteu Ti metálico em uma camada porosa de TiO_2 .

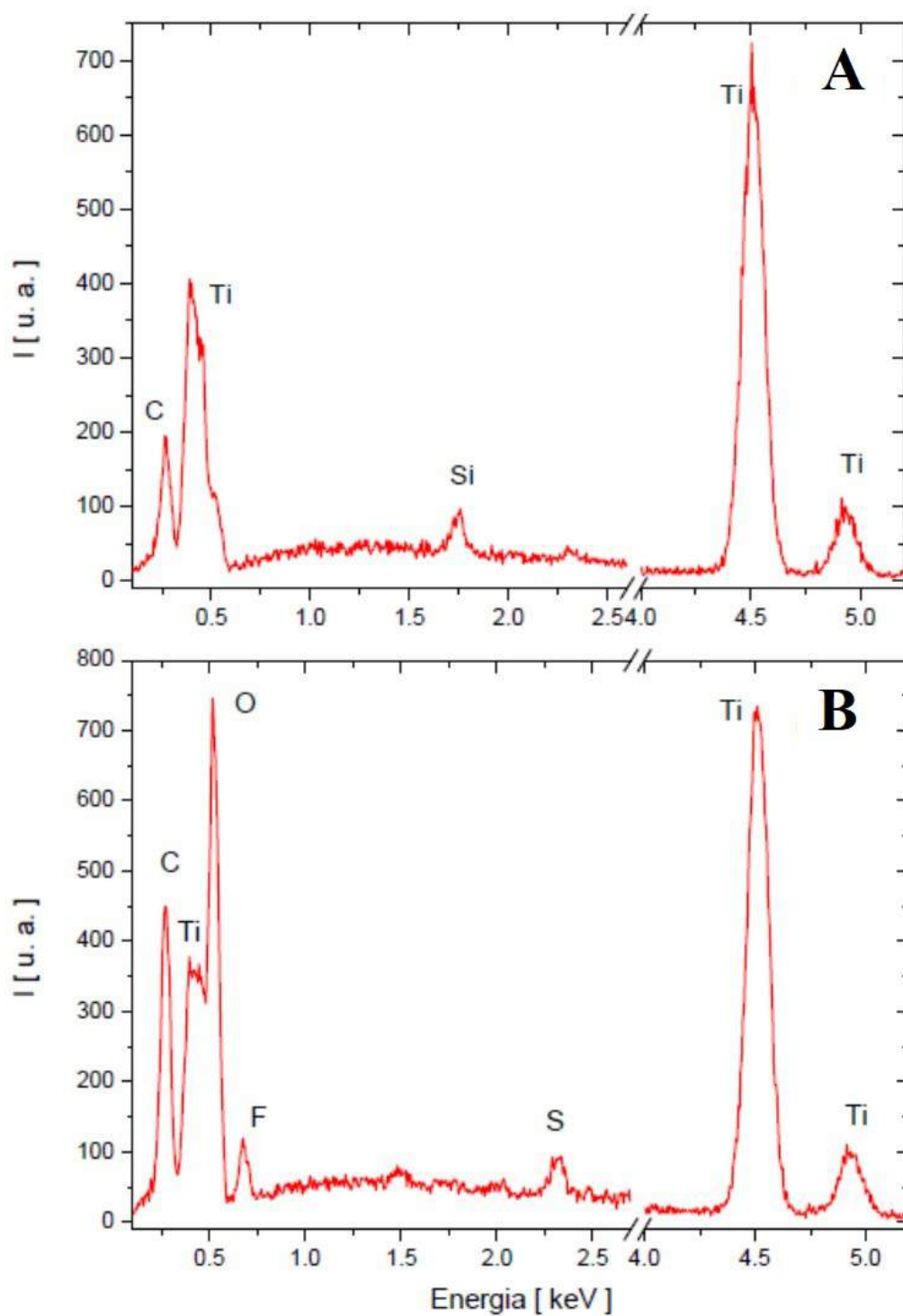


Figura 3.15: Espectros de EDS para duas regiões da lâmina: A) não oxidada e B) oxidada. Fonte: Autor.

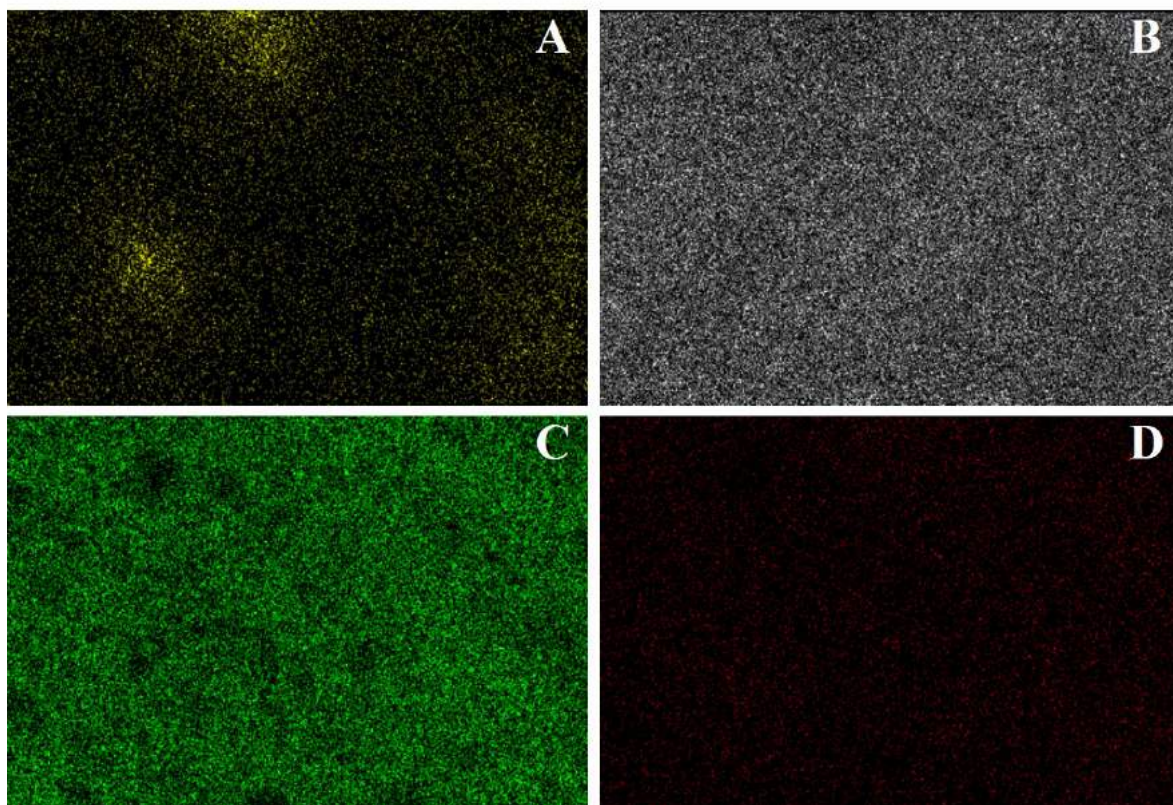


Figura 3.16: Mapa elementar obtido pela técnica EDS para o TiO_2 na imagem é mostrado a distribuição do A) silício, B) titânio, C) oxigênio e D) carbono. Fonte: Autor.

A obtenção de camadas nanoestruturadas de TiO_2 foi uma das etapas iniciais do presente trabalho, a escolha do processo eletroquímico mostrou-se adequada e foi investigada inicialmente com a escolha de potenciais e tempos de oxidação. Os filmes de óxido obtidos foram investigados pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura e análise química pela técnica de EDS, que resultaram em informações a respeito da morfologia e propriedades químicas. Após a obtenção das camadas estruturadas de TiO_2 , comprovada pelas de técnicas de medidas aplicadas, passou-se a etapa seguinte que consistiu em testar as camadas de TiO_2 como parte integrante de dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Os detalhes de confecção das células solares baseadas na combinação do dióxido de titânio e polímero conjugado serão discutidos no próximo capítulo.

Capítulo 4

Fabricação e Caracterização das Células Fotovoltaicas

Como descrito no Capítulo 2, a estrutura das células solares orgânicas consiste em uma deposição sucessiva de camadas, por diferentes técnicas. A busca pela otimização nos parâmetros de funcionamento das células solares baseadas em materiais orgânicos, como indicado anteriormente, se concentra nos materiais empregados e na estrutura que a célula apresentará. Assim, o presente capítulo apresentará estudos voltados para a otimização de células baseadas em estrutura multicamada, com ênfase particular à aplicação da camada nanoestruturada de TiO_2 , cuja obtenção foi discutida no Capítulo 3, para fazer a função de camada aceitadora na confecção de dispositivos fotovoltaicos orgânicos.

4.1 Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos em Estrutura Invertida Contendo Dióxido de Titânio.

Como o processo de estruturação teve início pelo Ti metálico, a partir do qual obteve-se as nanoesponjas de TiO_2 , a arquitetura escolhida para a confecção dos dispositivos foi a estrutura invertida, brevemente discutida na Seção 2.6, dando maior praticidade de construção dos dispositivos. A Figura 4.1 apresenta, em corte transversal, a representação esquemática do dispositivo, que é constituído do eletrodo transparente

(FTO), camada de *buffer* (PEDOT:PSS), camada doadora de elétrons (P3HT), camada aceitadora de elétrons (TiO_2) e o segundo eletrodo, o titânio.

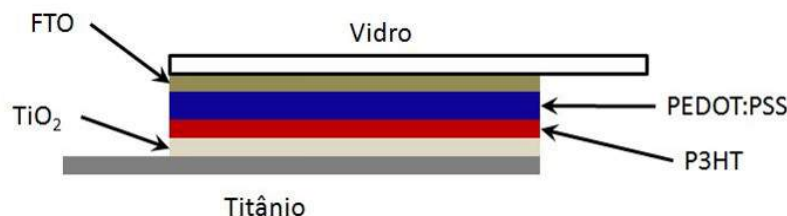


Figura 4.1: Diagrama esquemático em corte transversal da estrutura apresentada pelo dispositivo.
Fonte: Autor.

O polímero P3HT foi adquirido comercialmente junto a empresa *Sigma-Aldrich* e utilizado como camada doadora de elétrons, esse material polimérico foi escolhido por ser amplamente utilizado em diversos trabalhos envolvendo células solares orgânicas e apresentar solubilidade em grande parte dos solventes orgânicos. Este material apresenta *bandgap* de 2 eV, o que equivale a um máximo de absorção no comprimento de onda de 620 nm no espectro visível. A mobilidade para os portadores de carga nesse polímero é da ordem de $\mu \approx 10^{-2} cm^2/Vs$, devido a armadilhas e defeitos nas cadeias poliméricas, o que requer que os filmes de P3HT tenham valores de espessura menores que 300 nm. Detalhes técnicos do material adquirido aparecem no Anexo 2. O P3HT foi solubilizado em clorofórmio, mediante concentração de 5 mg/ml, através de agitação magnética em duas etapas, 20 minutos em temperatura ambiente e mais 20 minutos aquecido a 70°C, para que ocorresse a completa solubilização do P3HT. A solução de P3HT foi depositada pela técnica de *spin coating* sobre as lâminas de Ti oxidadas, a uma velocidade de rotação de 1000 rpm por quinze segundos e a quantidade de solução depositada foi de 50 μl .

Os parâmetros de deposição acima citados foram obtidos através de testes preliminares, que consistiram em avaliar os filmes formados relacionando-os com as velocidades e quantidades de material depositado. Velocidades menores e maiores quantidades de solução depositadas implicam em filmes de maiores espessuras e assim dispositivos menos eficientes. Para velocidades maiores e menores quantidades de solução depositadas, os filmes formados apresentam espessura abaixo do desejado, acarretando curto circuitos nos dispositivos devido à não uniformidade dos filmes. Foram avaliadas combinações de

velocidades de 400, 600, 900, 1000 e 1500 rpm com quantidades depositadas de 10, 25, 50 e 100 μl sobre as lâminas. As quantidades de material foram testadas em cada uma das velocidades estudadas, sendo que ao final de cada teste foi feita uma inspeção visual a fim de verificar efetiva formação de filme em cada combinação. A melhor formação de filme ocorreu para a combinação de 50 μl de material depositado com velocidade de 1000 rpm. Após evaporação do solvente os filmes de P3HT estavam formados e prontos para o tratamento térmico, que ocorreu a 180⁰C por trinta minutos, temperatura esta indicada na literatura como adequada à formação de regiões cristalinas no filme, o que melhora a mobilidade dos portadores de carga[160][161]. No caso do filme de P3HT depositado sobre a camada de TiO_2 porosa, o tratamento térmico também auxilia no preenchimento dos poros pelo P3HT.

Uma fina camada de PEDOT:PSS foi utilizada para facilitar locomoção dos portadores positivos após a dissociação dos éxcitons, neste caso a técnica utilizada para a deposição do filme de PEDOT:PSS foi *spray*, sendo utilizado ar como propelente. As lâminas, já contendo TiO_2 , P3HT e tratadas termicamente, foram posicionadas em um substrato aquecido a 100⁰C e o aparato de aspersão foi mantido a uma distância de quinze centímetros das lâminas. A pressão escolhida para a deposição foi de 20 PSI em um tempo de vinte segundos. Essa combinação de parâmetros foi escolhida tendo como critério a formação de um filme uniforme. Esses parâmetros mostraram-se eficazes na formação dos filmes de PEDOT:PSS, pois pressões do propelente acima de 20 PSI removiam o material recém depositado sobre os filmes de P3HT e tempos maiores que vinte segundos formavam filmes mais espessos. Por outro lado, pressões abaixo de 20 PSI não permitiram a formação de filmes. O tratamento térmico também foi realizado na camada de PEDOT:PSS para remover quaisquer resíduos de água, pois o PEDOT:PSS é aplicado em forma de dispersão líquida a base de água. Este tratamento foi realizado a 120⁰C por trinta minutos.

A técnica de *spray* foi escolhida por permitir uma eficiente formação de filmes de PEDOT:PSS sobre os filmes de P3HT. As técnicas de *spin coating* e *casting* também foram testadas, mas a formação de filme uniforme não foi observada, uma vez que o filme de

P3HT apresenta caráter hidrofóbico e, portanto, sua superfície não molha pela dispersão em água do PEDOT:PSS.

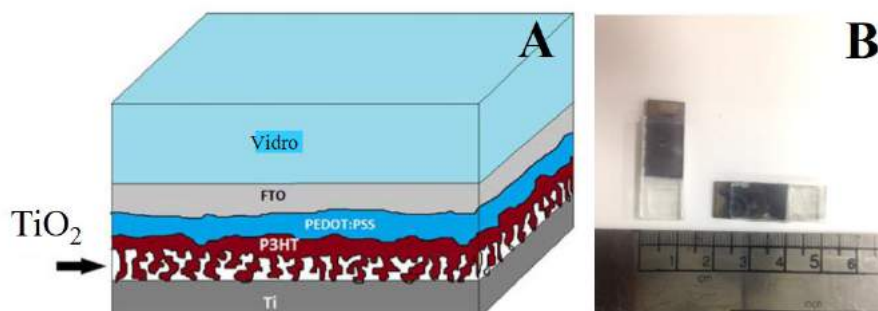


Figura 4.2: A) Esquema em corte transversal da estrutura apresentada pelo dispositivo e B) imagens de dispositivos construídos. Fonte: Autor.

Para finalização do dispositivo, foi colocada por contato mecânico sobre a camada de PEDOT:PSS uma lâmina de vidro contendo óxido de estanho dopado com flúor (FTO) para atuar como segundo eletrodo. O dispositivo foi selado com uma cola de base acrílica para prevenir contaminação por umidade e atribuir estabilidade mecânica. Como o TiO_2 foi obtido a partir da oxidação de uma lâmina de Ti, a parte metálica não oxidada atuou como primeiro contato metálico. Os dispositivos apresentaram uma área ativa de $\approx 1mm^2$. A Figura 4.2 A ilustra um esquema da estrutura dos dispositivos, com corte transversal, enquanto a 4.2 B mostra os dispositivos construídos, com um escala de tamanhos. É importante ressaltar que a área ativa é bem menor do que a área total do dispositivo.

Na próxima seção serão apresentados os resultados provenientes das curvas $I \times V$ e uma discussão da influência das camadas de TiO_2 obtidas através de diferentes tempos e potenciais de oxidação e a análise de parâmetros de formação da camada de P3HT.

4.2 Curvas de Corrente *versus* Tensão

Para realização de testes com os dispositivos foram levantadas as curvas $I \times V$ através do analisador de parâmetros semicondutores modelo *Agilent 4155C*. O procedimento de medida consistiu em aplicar uma diferença de potencial entre os eletrodos dos dispositivos e monitorar a resposta da corrente através do mesmo em duas situações, na ausência

de luz e sob incidência de luz. Os testes que foram realizados sob incidência de luz obedeceram o padrão AM 1.5¹, sendo as amostras submetidas a uma intensidade luminosa de $100\text{mW}/\text{cm}^2$, além disso o potencial elétrico aplicado sobre o dispositivo foi de -1 V até 1 V com passos de 10 mV. A Figura 4.3 mostra a montagem experimental utilizada para as medidas das curvas I x V.

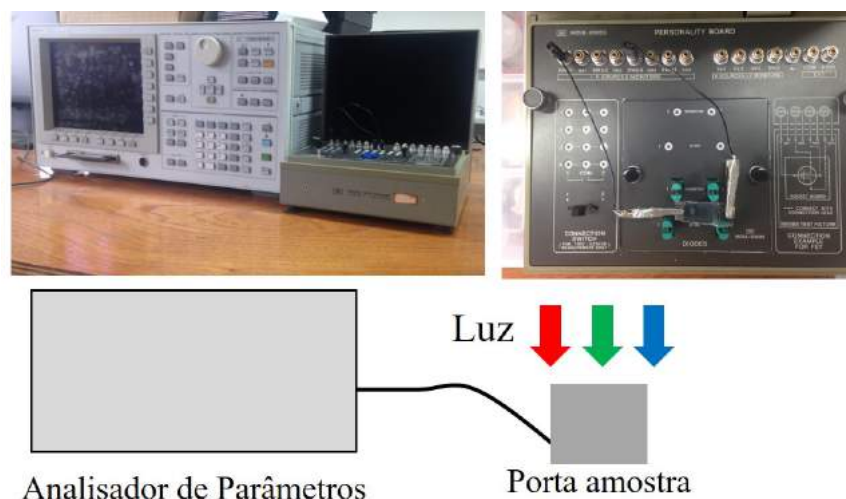


Figura 4.3: Diagrama esquemático para medidas de I x V dos dispositivos mostrando as imagens do aparelho na parte superior e o digrama esquemático das medidas na parte inferior. Fonte: Autor.

A Figura 4.4 mostra curvas I x V obtidas em dispositivos cujas camadas de TiO_2 utilizadas foram obtidas através de diferentes tempos e potenciais de oxidação, conforme metodologia apresentada no Capítulo 3. Nos casos apresentados na figura, os óxidos utilizados na estruturação dos dispositivos foram obtidos mediante potencial de 20 V em tempos de 15 minutos (Figura 4.4 A) e 30 minutos (Figura 4.4 B). As curvas apresentadas na Figura 4.4 mostram que não houve deslocamento no eixo da corrente quando esses dispositivos foram submetidos a iluminação, o que caracteriza a inexistência de comportamento fotovoltaico.

Conforme apresentado no Capítulo 3, as morfologias dos filmes de TiO_2 obtidos com potenciais de 20 V e 25 V são equivalentes e além disso alterações morfológicas foram

¹O parâmetro AM (air mass) é o inverso do cosseno do ângulo formado pelo feixe de luz ao atravessar um plano normal à superfície da Terra com o zênite. Nas medidas de caracterização de células solares utiliza-se uma lâmpada para simular o espectro de radiação solar recebido num plano sobre a superfície da Terra correspondente a $\text{AM} = 1.5$, com intensidade de $100\text{mW}/\text{cm}^2$.

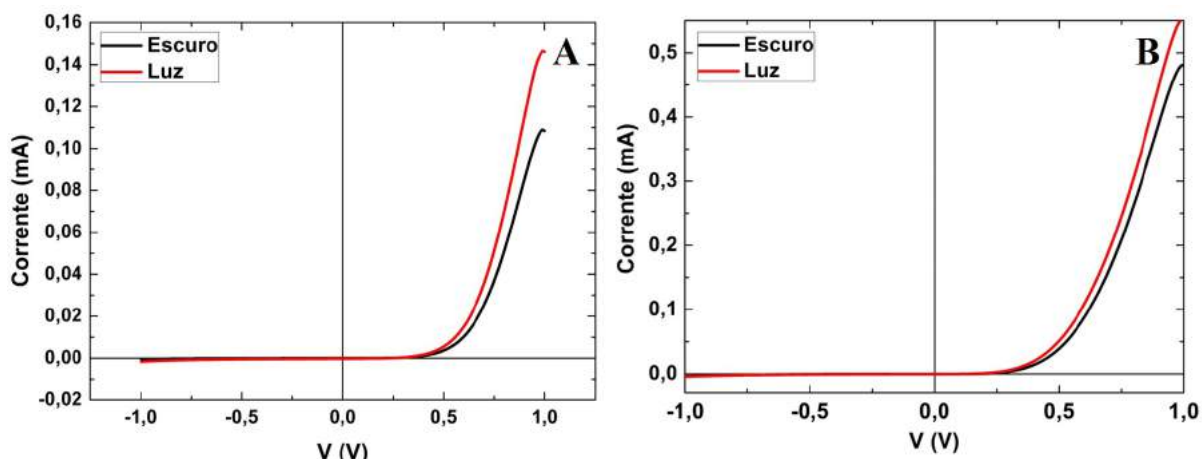


Figura 4.4: Dispositivo com TiO_2 poroso oxidado por 15 minutos A) e por 30 minutos B) ambos por um potencial de 20 V. Fonte: Autor.

percebidas para maiores tempos de exposição ao processo de oxidação. Em um tempo de quinze minutos, por exemplo, os poros obtidos apresentaram tamanho menor do que aqueles obtidos no tempo de trinta minutos, a distribuição de tamanhos para os poros presentes na camada de óxido variam de 5 a 600 nm e essa variação pode ser vista nas imagens de MEV, Figura 3.11. Os tamanhos menores dos poros apresentados por estes óxidos dificultam a formação de uma interface interpenetrante no dispositivo, pois os poros da nanoesponja não são plenamente preenchidos pelo filme polimérico, podendo assim criar armadilhas para as cargas fotogeradas. Isto se deve ao fato de apesar da unidade fundamental do P3HT ter um comprimento de 3,9 Angstroms, suas cadeias apresentam uma significativa dispersão de tamanhos.

Os resultados apresentados no Capítulo 3 indicam ainda que, no processo de oxidação do titânio, o tamanho dos poros tende a ser maior para maiores tempos de exposição ao processo. Neste sentido optou-se por utilizar lâminas de TiO_2 oxidadas em maiores tempos, mantendo o potencial de 20 V. Foram construídos dispositivos utilizando lâminas contendo TiO_2 oxidadas em tempos de 60, 70, 80 e 120 minutos. A Tabela 4.1 apresenta os resultados obtidos em dispositivos cuja a construção envolveu lâminas de TiO_2 anodizadas nestes maiores tempos.

As medidas realizadas sob iluminação e na ausência de luz mostraram que, dentre os tempo avaliados, os dispositivos com camadas de TiO_2 oxidadas por 60 minutos apre-

Tabela 4.1: Comparativo entre tempos de oxidação e tensão de circuito aberto e corrente de curto circuito.

Tempo (min)	V_{oc} (mV)	I_{sc} (A)
60	230	0,16
70	205	0,20
80	220	0,07
120	107	0,10

sentaram os melhores valores de V_{oc} e I_{sc} , conforme Tabela 4.1. Para tempos maiores que 60 minutos as estruturas obtidas não apresentaram melhorias na eficiência de conversão, indicando que as nanoestruturas obtidas em tempos maiores que 60 minutos de oxidação não são favoráveis ao processo de fotoconversão. Como a nanoestrutura porosa depende diretamente do tempo de ataque dos íons flúor, maiores tempos de exposição podem levar uma mudança na estrutura formada, saindo das nanoesponjas para uma estrutura não favorável ao processo fotoconversão.

Além da otimização da camada de TiO_2 um novo conjunto de dispositivos foi construído visando o aprimoramento de parâmetros da camada ativa de P3HT. A construção deste conjunto de amostras teve como objetivo o estabelecimento de um balanço entre espessura de filme na camada ativa e concentração da solução. Nesse sentido, o conjunto de novas células foi construído variando-se a concentração de P3HT e as velocidades de rotação em *spin coating* na deposição desse polímero. Duas soluções em clorofórmio foram preparadas para dar origem à camada ativa de P3HT, as soluções tinham concentrações de 5 mg/ml e 15 mg/ml. A deposição foi feita em velocidades de 900, 1200 e 1500 rpm, por vinte segundos em cada amostra. A finalização desse conjunto de dispositivos seguiu o procedimento adotado anteriormente, ou seja, deposição via *spray* de PEDOT:PSS e adição de FTO. O tratamento térmico realizado das camadas de P3HT e PEDOT:PSS obedeceu os parâmetros discutidos na seção 4.1.

O processo de caracterização do conjunto de amostras seguiu os mesmos passos apresentados no início dessa seção. A Figura 4.5, mostra as curvas I x V obtidas para as amostras em que a camada de P3HT foi obtida na concentração de 5 mg/ml, nas velocidades de rotação de 900, 1200 e 1500 rpm respectivamente. Para a curva I x V no escuro

o comportamento de diodo é observado, o que é característico para um dispositivo funcionando como célula solar na ausência de luz. A partir da figura pode-se perceber que há resposta fotovoltaica quando as células são submetidas a iluminação, uma vez que ocorre um deslocamento da corrente em relação à curva obtida na ausência de luz. Comparando a Figura 4.5 D, caso ideal para uma célula solar, com a Figura 4.5, pode-se perceber a intersecção da curva $I \times V$ sob iluminação nos eixos de corrente e tensão, sendo esses valores de tensão de circuito aberto V_{oc} e corrente de curto circuito I_{sc} representados por 1 e 2 respectivamente nas curvas.

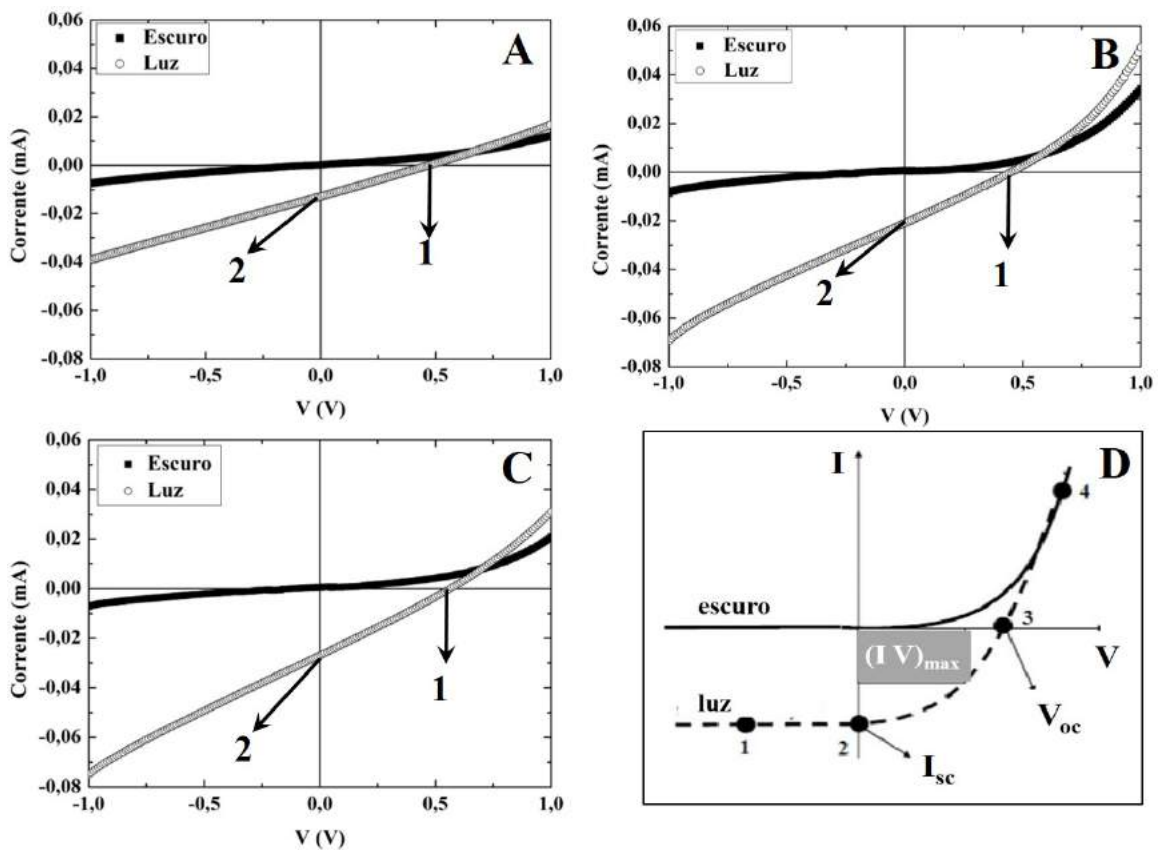


Figura 4.5: Curvas $I \times V$ para dispositivos com camada ativa de P3HT depositado a A) 900 rpm, B) 1200 rpm e C) 1500 rpm, a concentração utilizada nas camadas ativas foi de 5 mg/ml. Para esses dispositivos os valores de V_{oc} e I_{sc} são de 0,47 V e 12,8 μA para A), 0,45 V e 20,9 μA para B) e de 0,56 V e $I_{sc} = 27,0 \mu A$ para C). Em D) é representado curvas $I \times V$ para uma célula solar ideal. Fonte: Autor.

Diferente da curva $I \times V$ ideal, Figura 4.5 D, as curvas apresentadas na Figura 4.5 de A a C mostram um comportamento linear para a relação corrente - tensão quando os dispositivos estão sob iluminação. Tal comportamento está associado ao fato de não

Tabela 4.2: Resumo de parâmetros obtidos para um conjunto de células solares orgânicas, representadas por (Am) e comparados a velocidade de rotação (rpm) e a concentração do filme polimérico de P3HT (mg/ml).

Am	V_{oc} [V]	I_{sc} [μ A]	FF	η [%]	R_S [$k\Omega$]	R_P [$k\Omega$]	[rpm]	(mg/ml)
1	0,47	12,8	0,255	0,152	35,4	37,7	900	5
2	0,47	12,8	0,255	0,152	35,4	37,7	900	5
3	0,50	10,9	0,262	0,143	40,6	50,8	900	5
4	0,37	17,2	0,265	0,135	58,3	23,3	1200	5
5	—	—	—	—	—	—	1200	5
6	0,45	20,9	0,259	0,195	68,0	23,3	1200	5
7	0,40	17,6	0,263	0,187	18,3	25,6	1500	5
8	0,37	12,4	0,261	0,116	21,8	33,3	1500	5
9	0,56	27,0	0,262	0,401	17,6	22,2	1500	5
10	0,22	6,83	0,273	0,045	22,3	38,9	900	15
11	0,42	14,2	0,254	0,152	26,8	28,5	900	15
12	0,40	9,01	0,260	0,098	40,9	51,3	900	15
13	0,34	15,2	0,267	0,111	43,6	25,0	1200	15
14	0,40	11,6	0,281	0,104	67,1	50,0	1200	15
15	0,33	10,3	0,277	0,075	60,9	22,2	1200	15
16	0,30	7,38	0,263	0,063	19,6	48,7	1500	15
17	0,27	12,8	0,267	0,089	15,6	25,0	1500	15
18	0,35	9,53	0,273	0,089	23,9	42,5	1500	15

haver significativa diferença entre as resistências série e paralelo nos dispositivos, o que pode ocasionar fuga de corrente. Esta característica indesejada, presente nos dispositivos, pode ser atribuída a imperfeições, tanto na camada ativa das células orgânicas, quanto a falhas na interface doadora – aceitadora de elétrons, falhas essas que podem ter origem no processo de confecção das células. Os valores de *Fill Factor*(FF) e da eficiência de conversão (η) são obtidos através das equações 2.39 e 2.40, esses parâmetros das células orgânicas dependem diretamente do produto que maximiza os valores da corrente e tensão, retângulo cinza na Figura 4.5 D. Deste modo, pequenas diferenças entre as resistências série e paralelo tendem a diminuir a corrente fotogerada nos dispositivos justificando assim os baixos valores encontrados para FF e η . Comportamento este oposto ao que se é buscado, resistência em série tendendo a zero e resistência em paralelo tendendo ao infinito, o que representaria uma célula solar ideal.

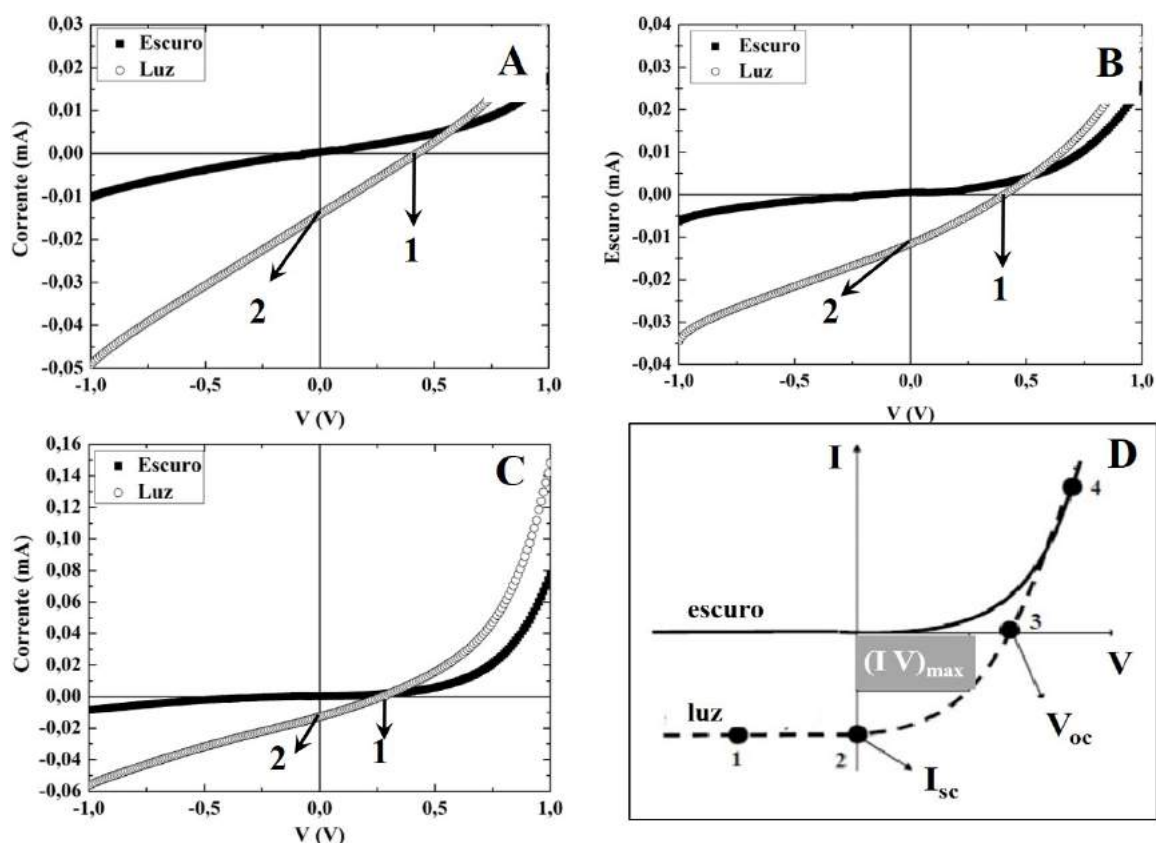


Figura 4.6: Curvas I x V para dispositivos com camada ativa de P3HT depositado a A) 900 rpm, B) 1200 rpm e C) 1500 rpm, a concentração utilizada nas camadas ativas foi de 5 mg/ml. Para esses dispositivos os valores de V_{oc} e I_{sc} são de 0,42 V e 14,2 μ A para A), 0,40 V e 11,6 μ A para B) e de 0,27 V e $I_{sc} = 12,8 \mu$ A para C). Em D) é representado curvas I x V para uma célula solar ideal. Fonte: Autor.

A Tabela 4.2 resume os principais parâmetros obtidos para todas as amostras confeccionadas, além de V_{oc} e I_{sc} também são mostrados os valores de *Fill Factor* (FF), eficiência de conversão (η) e as resistências série e paralelo, todos esses parâmetros são comparados com as velocidades de deposição dos filmes de P3HT bem como com suas concentrações. Um ponto a ser ressaltado, e que pode ser visto na tabela, é a reprodutibilidade dos resultados obtidos, praticamente todas as amostras apresentaram comportamento fotovoltaico e com valores de V_{oc} e I_{sc} próximos. Em médias os valores de V_{oc} , I_{sc} , FF e η foram de 0,368 V, 12,7 μ A, 0,25 e 0,13 % respectivamente. Os valores de FF e η relativamente baixos podem ser atribuídos aos valores das resistências série e paralelo e a pouca diferença entre elas como já mencionado.

Para os dispositivos em que a camada ativa foi obtida com a concentração de 15

mg/ml de P3HT, as curvas I x V aparecem na Figura 4.6. O comportamento fotovoltaico também está presente nas curvas I x V para esse conjunto de dispositivos, bem como o comportamento de diodo quando as medidas são realizadas na ausência de luz. Contudo, o aumento na concentração de P3HT na solução não resultou em melhorias nos parâmetros V_{oc} , I_{sc} , FF e η dos dispositivos. De modo geral, os valores desses parâmetros são inferiores quando comparados aos valores obtidos para os dispositivos em que na camada ativa utilizou-se concentração de 5 mg/ml, amostras de 1 a 9 na Tabela 4.2.

No presente capítulo foi apresentada a confecção de um dispositivo fotovoltaico orgânico através de um processo simples e reprodutível. A estrutura escolhida, dada a natureza dos materiais e dadas as técnicas de deposição das camadas, foi a de multicamada invertida. Foram avaliadas camadas de óxidos de titânio obtidos por processo eletroquímico com diferentes tempos de oxidação, o que possibilitou a obtenção de estruturas nanométricas e assim verificar quais dessas seria a mais indicada para aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Na presente investigação, mostrou-se que as lâminas de titânio metálico oxidadas por 60 minutos em um potencial de 20 V, apresentaram melhor estrutura nanométrica para dispositivos. Como camada doadora de elétrons, foi utilizado o polímero conjugado P3HT e, completando o dispositivo, o PEDOT:PSS como camada de *buffer*, FTO e Ti metálico como eletrodos.

A camada doadora de elétrons, P3HT, também foi investigada, tendo como objetivo encontrar a melhor condição de operação possível dos dispositivos confeccionados. Tal avaliação se deu através da variação da concentração desse material polimérico em solução e da sua velocidade de deposição por *spin coating*. Dentre os valores investigados estavam as concentrações de 5 e 15 mg/ml, respectivamente, e as velocidades de rotação de 900, 1200 e 1500 rpm. A concentração de 5 mg/ml e a velocidade de rotação de 1500 rpm mostraram as melhores respostas de V_{oc} e I_{sc} dentre os dispositivos investigados, indicando que esses parâmetros são os que produziram os melhores resultados para a aplicação em dispositivos com estrutura invertida, no contexto deste trabalho. Contudo, os resultados apontaram para resistências série e paralelo na mesma ordem de grandeza, na faixa de dezenas $k\Omega$ nos dispositivos, afetando assim a eficiência η .

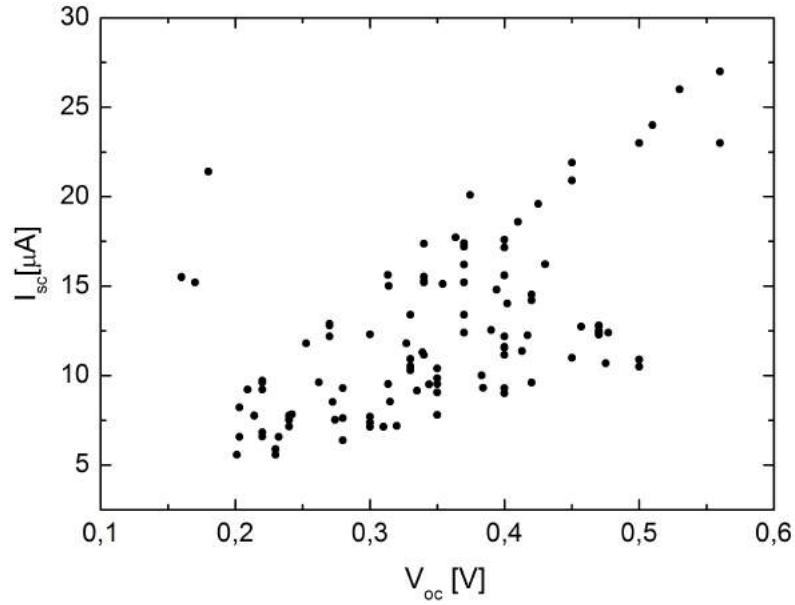


Figura 4.7: Dispersão dos valores obtidos de V_{oc} e I_{sc} para os dispositivos fabricados. Fonte: Autor.

Os resultados obtidos para V_{oc} , I_{sc} e η , apesar de menores quando comparados com a literatura, indicam que o processo de fabricação dos dispositivos é reprodutível, pois a maioria das amostras confeccionadas apontaram para resultados semelhantes. Os valores de V_{oc} e I_{sc} obtidos apresentam valores médios de 0,368 V e 12,7 μA e a distribuição desses valores pode ser vista na Figura 4.7. Os resultados apresentados nesse capítulo foram publicados e a página inicial do artigo, intitulado *Experimental Realization of TiO_2 Nanosponge/Spin-coated P3HT Heterojunction Solar Cells*, aparece no Anexo 1. Como próxima etapa na presente investigação, será abordada a utilização de uma molécula da família das cumarinas como agente dopante na camada de PEDOT:PSS.

Capítulo 5

Modificação da Camada de PEDOT:PSS através de Agente Dopante da Família das Cumarinas

A opção pela estrutura em multicamada com interface interpenetrante entre P3TH e TiO_2 mostrou-se adequada ao processo de fabricação anteriormente descrito. Porém, os valores de eficiência encontrados foram baixos, assim, com o objetivo de melhorar esses valores e sem a alteração apreciável na estrutura dos dispositivos, optou-se por modificar a camada de PEDOT:PSS através de um dopante, obtendo uma heterojunção de volume.

5.1 Combinação PEDOT:PSS com Umbiliferona

Dentre vários materiais utilizados na indústria um que mereceu atenção foi a umbeliferona, esse composto orgânico, pertencente a família das cumarinas, é empregado na indústria têxtil como agente branqueador devido a sua característica interação com a radiação no espectro do ultravioleta. Outras aplicações compreendem: indicador de íons metálicos, empregado como bloqueador de UV em filtros solares e empregado em laser de corante[162][163]. Para a aplicação em células solares a interação com a radiação ultravioleta é que apresenta maior interesse, pois a umbeliferona atua também como uma

camada protetora contra degradação que pode ocorrer por esse comprimento de onda.

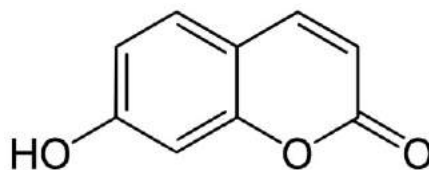


Figura 5.1: Forma estrutural da Umbeliferona imagem retirada do anexo 2.

A Figura 5.1 representa a estrutura da umbeliferona, essa molécula orgânica apresenta solubilidade em etanol sendo seu valor máximo de 10 mg/ml, ponto de fusão de 230°C e aspecto amarelo – esbranquiçado. A característica de interação desse composto orgânico com a radiação ultravioleta o tornou de interesse para utilização em células solares orgânicas, o que motivou a presente investigação sobre a combinação da umbeliferona nos dispositivos. Objetivando mudanças mínimas na estrutura do dispositivo, optou-se por combinar a molécula da umbeliferona com o PEDOT:PSS, criando assim uma heterojunção de volume. A umbeliferona poderia oferecer tanto ao PEDOT:PSS quanto ao P3HT, proteção com relação a radiação UV, que pode degradar esses materiais. A umbeliferona e o PEDOT:PSS, assim como o P3HT, foram adquiridos comercialmente junto a empresa Sigma–Aldrich e maiores informações técnicas podem ser vistas no Anexo 2.

Quatro concentrações foram escolhidas para testar a umbeliferona em conjunto com os dispositivos fotovoltaicos orgânicos. A estrutura e o processo de fabricação foram mantidos semelhantes ao que foi descrito no Capítulo 4. O preparo das soluções consistiu em escolher quatro concentrações para avaliar sua influência sobre os parâmetros de funcionamento dos dispositivos. As concentrações escolhidas de umbeliferona foram 0,5, 1, 5 e 10 mg/ml respectivamente e o solvente utilizado foi etanol. A mistura da umbeliferona com etanol ocorreu em agitador magnético por trinta minutos a uma temperatura de 70°C.

5.1.1 Morfologia

Informações sobre a morfologia apresentada pela umbeliferona, em estado puro e combinada com o PEDOT:PSS, foram obtidas através de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a análise de MEV as amostras com as diferentes

concentrações de umbeliferona foram depositadas por *casting* sobre um porta amostra. A Figura 5.2 mostra a morfologia típica apresentada pela umbeliferona, percebe-se que não ocorre a formação de um filme contínuo e sim a presença de pequenos grupamentos cristalinos, como pode ser melhor visualizado na Figura 5.2 B, que apresenta uma ampliação de 2780 vezes na amostra com concentração de 10 mg/ml. As imagens foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura modelo Phenom.

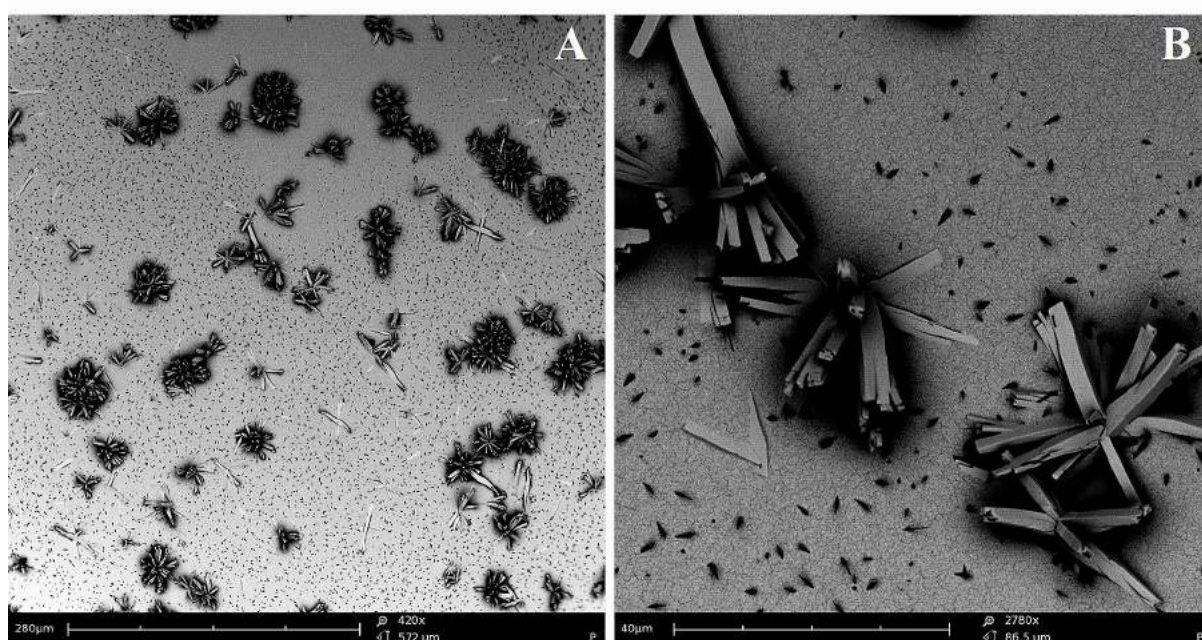


Figura 5.2: Morfologia da umbeliferona em duas ampliações diferentes. Fonte: Autor.

Para o estudo da mistura de PEDOT:PSS com a umbeliferona, nas quatro concentrações, as amostras também foram submetidas a análise por MEV para determinar sua morfologia. Cada uma das soluções de umbeliferona foram combinadas com PEDOT:PSS em uma proporção de 1:1 em volume e misturadas em agitador mecânico por cinco minutos a temperatura ambiente. As soluções contendo PEDOT:PSS e umbeliferona foram depositadas pela técnica de *spray* sobre lâminas de vidro, as quais estavam em um substrato aquecido a 100°C. O aparato de aspersão foi mantido a uma distância de quinze centímetros das lâminas e a pressão escolhida para a deposição foi de 20 PSI em um tempo de vinte segundos, suficientes para a formação de um filme uniforme. Após depositados, os filmes foram submetidos a um tratamento térmico a 120°C por trinta minutos. Além

dos filmes de PEDOT:PSS com umbeliferona, um filme de PEDOT:PSS sem umbeliferona também foi feito para comparar as diferenças nas morfologias.

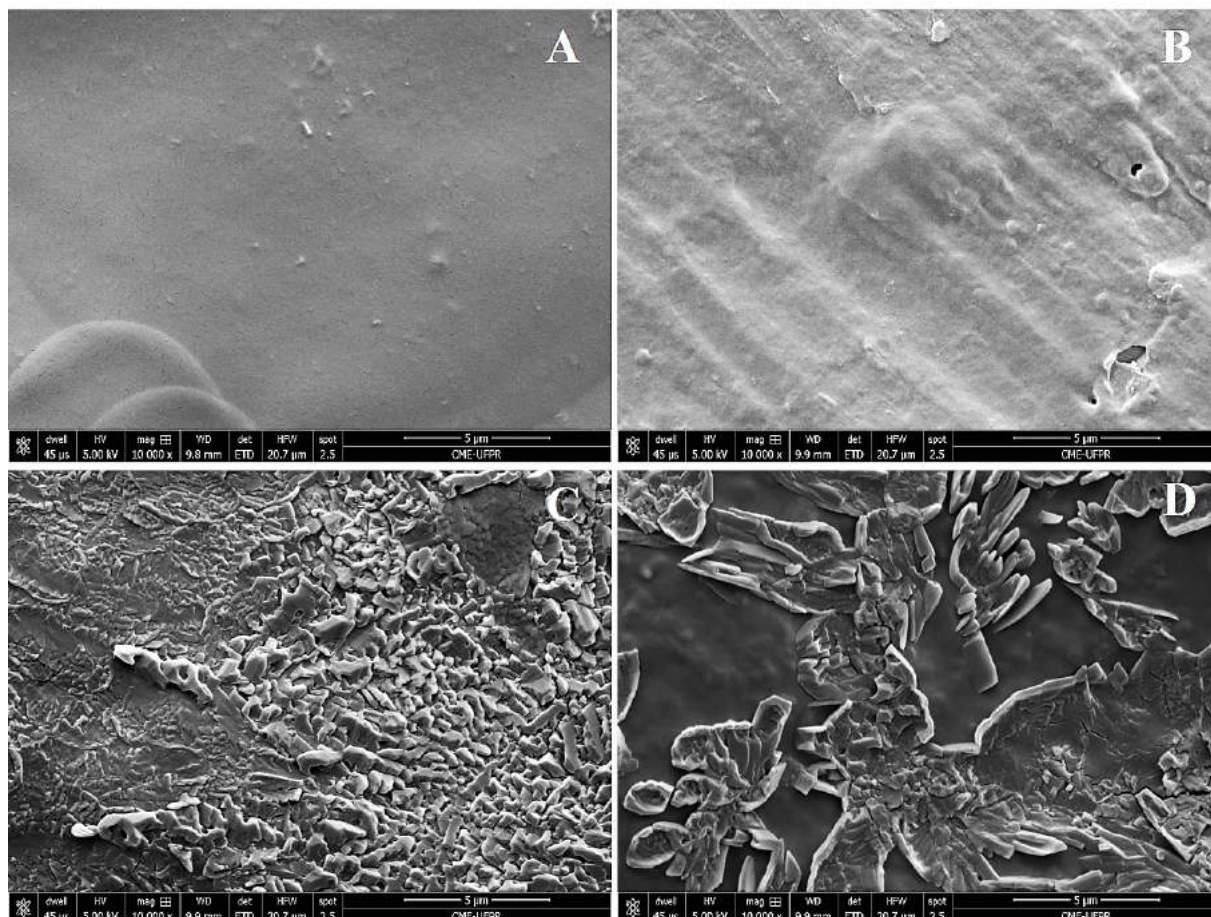


Figura 5.3: Morfologia da umbeliferona combinada com o PEDOT:PSS e em diferentes proporções solubilizada em etanol. Em A) tem-se PEDOT:PSS sem a presença de umbeliferona, nas imagens de B) a D) solução de umbeliferona em etanol. Fonte: Autor.

Na Figura 5.3 A é apresentada a morfologia do filme de PEDOT:PSS, mostrando aspecto uniforme do filme, sem quaisquer irregularidades. As Figuras 5.3 B, C e D mostram imagens dos filmes em que o PEDOT:PSS está misturado à umbeliferona, sempre na proporção 0,5:0,5 em volume. Em particular, na Figura 5.3 B a concentração de umbeliferona utilizada foi de 1,0 mg/ml enquanto nas Figuras 5.3 C e D esta concentração foi de 5,0 e 10 mg/ml, respectivamente. Em todas as imagens o aumento é de 10.000 vezes. Na sequência de imagens observa-se nitidamente a alteração da morfologia. As estruturas cristalinas que aparecem nos filmes, com o aumento da concentração de umbe-

liferona, resultam em um aumento no tamanho e distribuição dos cristais presentes nos filmes. A distribuição cristalina nos filmes de PEDOT:PSS aditivados com umbeliferona, pode constituir-se numa superfície que permite maior espalhamento de luz no interior do dispositivo. Essa situação pode ser explorada em dispositivos com estrutura invertida, pois a luz, antes de atingir a camada ativa deve passar pelo eletrodo transparente e pela camada de PEDOT:PSS.

Como próximo passo ocorreu a utilização da combinação de PEDOT:PSS e umbeliferona como camada de *buffer* em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, os detalhes das medidas elétricas serão discutidas na próxima seção.

5.2 Curvas I x V para Dispositivos Contendo Umbeliferona.

Os dispositivos contendo umbeliferona foram confeccionados e caracterizados utilizando a mesma metodologia apresentada no Capítulo 4. A mistura PEDOT:PSS e umbeliferona foi depositada pela técnica de *spray* sobre as lâminas de Ti contendo as camadas de óxido e P3HT. Na Figura 5.4 A está representada, em corte transversal, a estrutura esquemática do dispositivo e a Figura 5.4 B apresenta uma fotografia da célula finalizada. Os dispositivos foram caracterizados eletricamente através das curvas de I x V, com potencial aplicado de - 1 V até 1 V e com passos de 5 mV em dois regimes, na ausência de luz e sob iluminação seguindo o padrão AM 1.5.

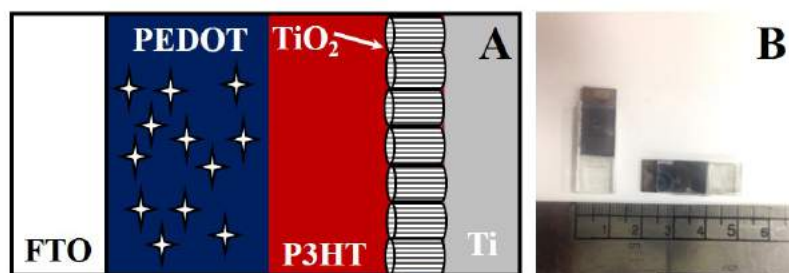


Figura 5.4: Representação da estrutura das células solares com umbeliferona, em A) as estrelas representam os cristais de umbeliferona dispersos no PEDOT:PSS e em B) uma imagem dos dispositivos finalizados, bem como uma escala de tamanho. Fonte: Autor.

As curvas $I \times V$ para os dispositivos contendo as quatro concentrações de umbeliferona já mencionadas, estão representadas na Figura 5.5. Nas quatro combinações de PEDOT:PSS e umbeliferona o comportamento fotovoltaico foi observado, bem como o comportamento de diodo nas células diante da ausência de luz. Comparando as curvas $I \times V$ apresentadas na Figura 5.5 em relação a aquelas apresentadas na Figura 4.5, algumas diferenças foram encontradas. Sob incidência luminosa os dispositivos apresentaram um aumento substancial na fotocorrente gerada, fator que mereceu destaque. Outro resultado observado foi a diminuição do V_{oc} para os dispositivos, tipicamente pela metade do valor obtido anteriormente. O comportamento da curva corrente *versus* tensão também foi alterado, indicando que a presença da umbeliferona afeta as propriedades elétricas dos dispositivos.

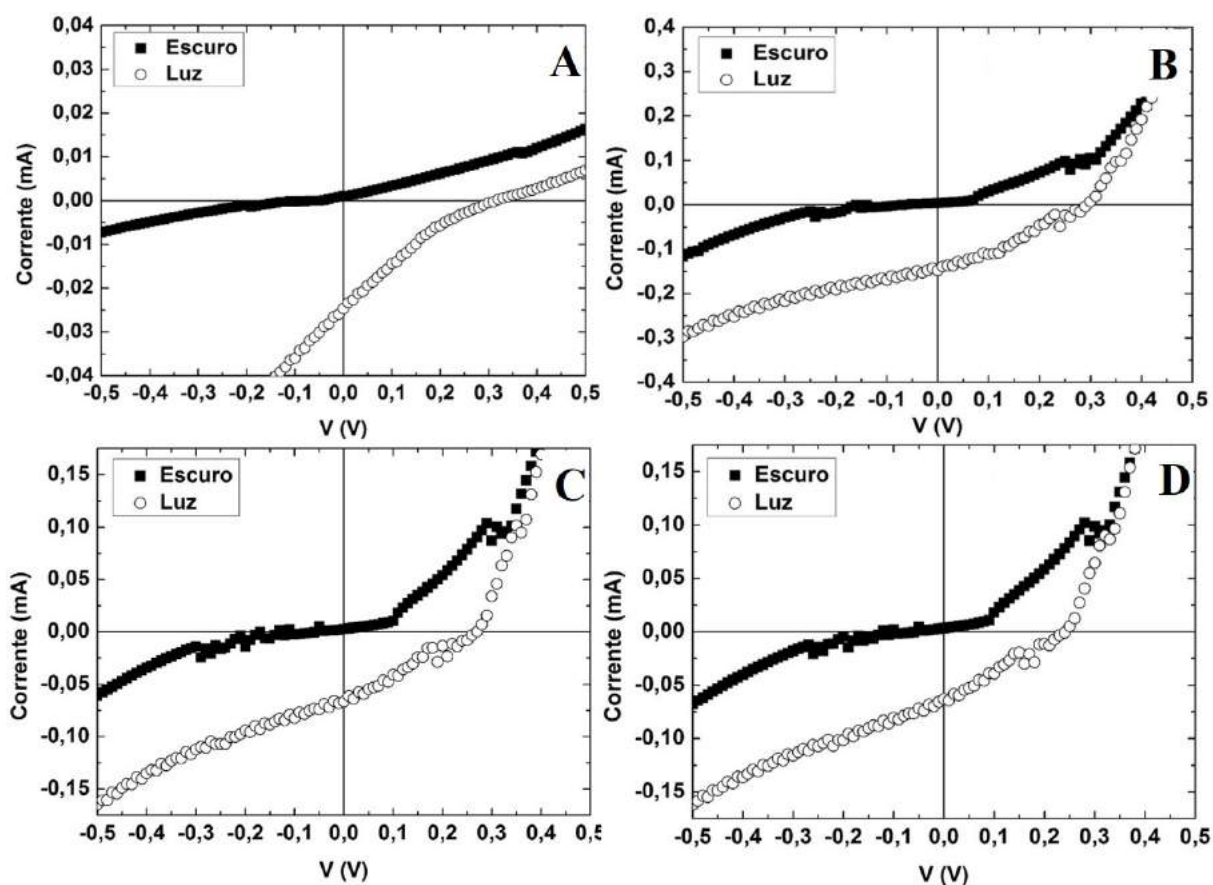


Figura 5.5: Representação de quatro curvas $I \times V$ para cada uma das concentrações de umbeliferona usadas em dispositivos, em A) com 1,0 mg/ml, B) com 5,0 mg/ml, C) com 10 mg/ml e D) com 0,5 mg/ml. Fonte: Autor.

Para as curvas I x V mostradas na Figura 5.5 os valores de V_{oc} e I_{sc} encontrados foram de 0,31 V e 24,4 μ A, para a curva representada na Figura 5.5 A, 0,29 V e 174,8 μ A, para a curva representada na Figura 5.5 B, 0,27 V e 66,6 μ A, para a curva representada na Figura 5.5 C, e 0,24 V e 62,9 μ A, para a curva representada na Figura 5.5 D. O aumento no valor da fotocorrente também teve influência no valor da eficiência de conversão das células (η), causando um acréscimo em seu valor quando comparado a células que não contém umbeliferona.

A Tabela 5.1 reúne os valores de alguns parâmetros das células solares confeccionadas com umbeliferona e os compara com os mesmos parâmetros de células sem a adição desse material. Como já observado nas curvas I x V mostradas na Figura 5.5, o aumento da corrente de curto circuito (I_{sc}) é evidente para os dispositivos que contem umbeliferona, e consequentemente, esse aumento implica na mudança de η . O aumento na eficiência de conversão pode ser visto quando comparados os resultados das amostras 1 e 2, sem umbeliferona, com as demais amostras listadas na Tabela 5.1. O valor de η também é dependente de I_{sc} , como foi mostrado pela Equação 2.40, portanto, alterações em I_{sc} e V_{oc} implicam em mudanças de η .

Tabela 5.1: Comparativo entre algumas células solares orgânicas confeccionadas com diferentes concentrações de umbeliferona.

Amostra	V_{oc} [V]	I_{sc} [μ A]	FF	η [%]	Concentração [mg/ml]
1	0,47	12,8	0,255	0,152	0
2	0,56	27,0	0,262	0,401	0
3	0,23	56,0	0,271	0,35	0,5
4	0,24	62,9	0,240	0,36	0,5
5	0,26	55,5	0,301	0,434	1,0
6	0,23	74,5	0,250	0,427	1,0
7	0,29	148,7	0,301	1,300	5,0
8	0,24	92,7	0,235	0,522	5,0
9	0,29	158,8	0,353	1,626	10,0
10	0,32	176,4	0,292	1,650	10,0

Dentre as causas do aumento da corrente nos dispositivos contendo umbeliferona está a maior incidência de luz na camada ativa. Esse fenômeno pode ter origem no espalhamento da luz provocado pela morfologia que a mistura de umbeliferona promove no

PEDOT:PSS, atuando dessa forma como uma espécie de camada que produz espalhamento da luz para o interior do dispositivo.

As diferentes concentrações de umbeliferona estão associadas a mudanças nos valores de corrente, como pode ser visto na Figura 5.5 e na Tabela 5.1. Outra possível causa do aumento da corrente dos dispositivos que foi investigada é a melhora da condutividade dos filmes de PEDOT:PSS dopados com umbeliferona. Para verificar como a condutividade está associada com as diferentes concentrações de umbeliferona medidas elétricas adicionais foram realizadas. Para tanto, concentrações intermediárias àquelas utilizadas para os dispositivos fotovoltaicos estudados foram preparadas, sendo elas 2, 4, 6 e 8 mg/ml. As camadas de PEDOT:PSS combinadas com essas concentrações de umbeliferona foram depositadas por *spray*, mesma técnica empregada para obtenção das camadas de PEDOT:PSS nos dispositivos. Os substratos utilizados foram lâminas de vidro com dimensões de 10 mm x 25 mm e contatos metálicos de ouro foram depositados nas extremidades das lâminas sobre os filmes poliméricos pela técnica de *sputtering*. Para determinar o valor da condutividade em cada filme foram obtidos os comportamentos de corrente *versus* tensão e através da espessura dos filme pode-se obter o valor da condutividade para cada filme¹. A Figura 5.6 mostra o comportamento de condutividade *versus* a concentração de umbeliferona para os filmes poliméricos.

À medida que as concentrações de umbeliferona aumentam a condutividade nos filmes também, conforme pode ser observado na Figura 5.6. O valor máximo de 325 S/m foi obtido para a concentração de 2 mg/ml, ao passo que para concentrações de umbeliferona maiores, acima de 6 mg/ml, o valor da condutividade começa a cair novamente, devido ao aparecimento de grandes regiões de grupamentos ordenados de umbeliferona isolados, tendendo para um comportamento isolante. Ainda assim, para concentrações de até 10mg/ml, a condutividade do PEDOT:PSS dopado ainda é maior do que ele em estado puro. O ponto em zero no eixo das concentrações, na Figura 5.6, indica o filme de PEDOT:PSS puro e para esse material o valor da condutividade medido foi de 60 S/m. A adição do PSS no PEDOT, como já mencionado, é o que torna possível a dispersão

¹A equação da condutividade foi usada para determinar esses valores para os filmes: $\sigma = L/RA$, onde L é a distância entre os eletrodos sobre o filme, R a resistência e A a área de seção transversal do filme.

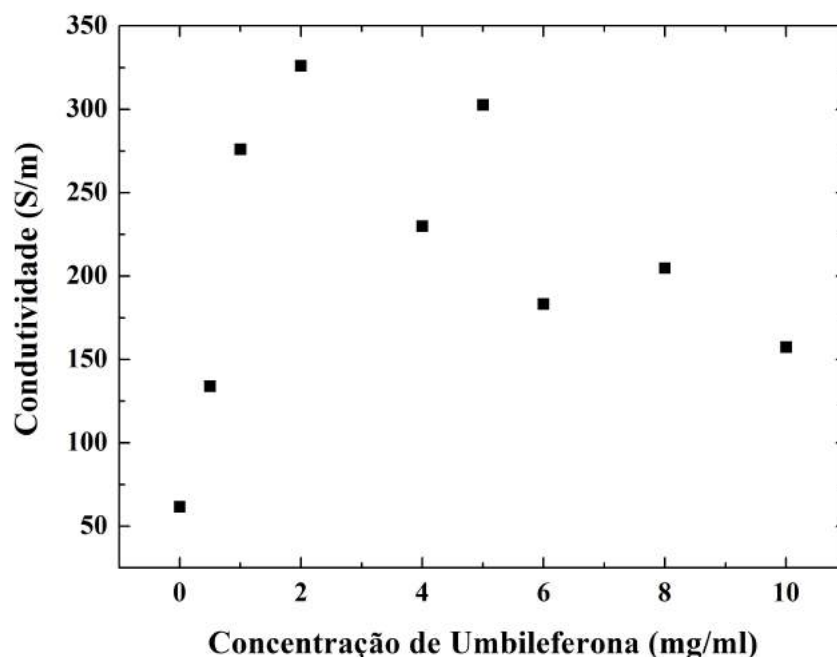


Figura 5.6: Comparativo entre condutividade elétrica e concentração de umbeliferona nos filmes de PEDOT:PSS. Fonte: Autor.

em água do PEDOT:PSS, contudo, o poliestireno sulfonado tende a diminuir a condutividade do PEDOT. Os parâmetros I_{sc} , V_{oc} e η também foram correlacionados com as concentrações de umbeliferona, na Figura 5.7 são mostrados e esses comportamentos.

A comparação dos valores de I_{sc} , V_{oc} e η em função do aumento nas concentrações de umbeliferona, mostram que para I_{sc} seus valores variaram de 40 μA até 180 μA , conforme a Figura 5.7 A, enquanto que para η , os valores estão entre 0,2 até 1,65%, o que pode ser visto na Figura 5.7 C, correspondendo a valores maiores quando comparados às células confeccionadas no capítulo anterior, conforme mostrado na Tabela 5.1. Apenas o V_{oc} não mostrou aumento em seus valores, ficando na faixa de 0,2 V até 0,32 V, valores esses menores do que aqueles obtidos com as células sem umbeliferona.

Para determinar se ocorreram reações químicas entre o PEDOT:PSS e a umbeliferona, o que caracteriza efetivamente um efeito de dopagem e ajuda a explicar as mudanças na condutividade dos filmes produzidos com umbeliferona, medidas de ressonância magnética nuclear (RMN) foram realizadas no PEDOT:PSS e umbeliferona separada-

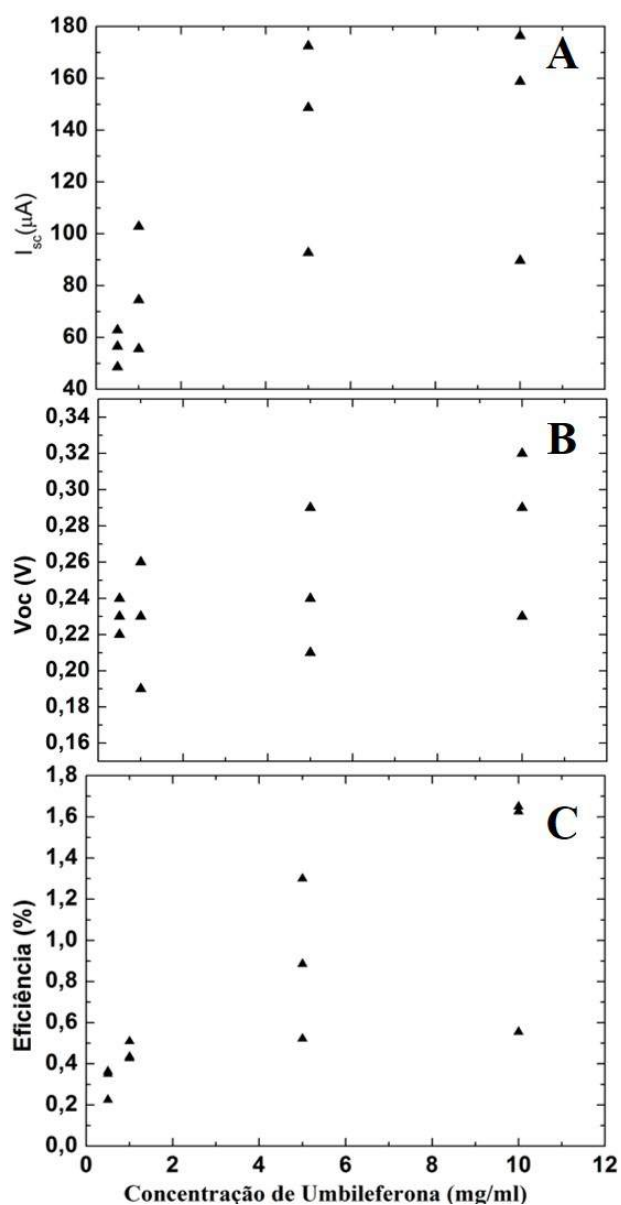


Figura 5.7: Concentração de umbiliferona *versus* A) I_{sc} , B) V_{oc} e C) η , apenas para as concentrações de umbiliferona utilizadas para a confecção dos dispositivos. Fonte: Autor.

mente, bem como na mistura de ambos os materiais. As medidas foram realizadas em um espectrômetro *Bruker Avance 400*, operando a 9,4 T observando 1H a 400,13 MHz e ^{13}C a 100 MHz respectivamente. As amostras foram analisadas em forma líquida em água, etanol e com adição de água deuterada.

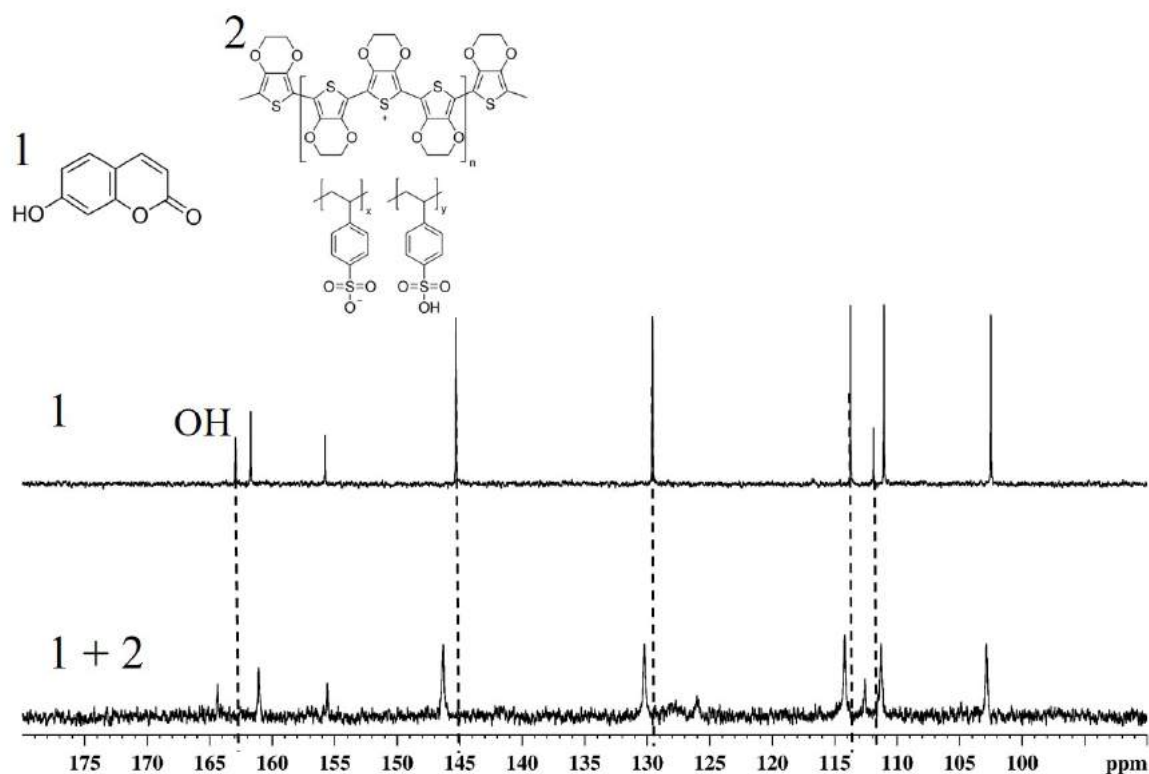


Figura 5.8: Espectro de RMN comparativo entre a molécula de umbeliferona, mostrada em 1, e combinada com o PEDOT:PSS mostrada em 2. Fonte: Autor.

Os espectros de RMN² para a umbeliferona e a sua combinação com PEDOT:PSS estão mostrados na Figura 5.8. Pode-se observar que os picos característicos da umbeliferona sofrem alterações, tanto na intensidade quanto nas posições, quando esta é combi-

²Na ressonância magnética nuclear os núcleos atômicos de uma amostra são submetidos a um alto campo magnético estático B_0 , produzindo uma separação dos níveis de energia associados ao spin nuclear pelo termo de Zeeman, $E_m = -mg\mu_N B_0$, onde μ_N é o magnéton nuclear, g é o fator giromagnético do núcleo considerado, $m = -S, -S + 1 \dots S - 1, S$ é a projeção do momento magnético de spin S ao longo do eixo no qual o campo estático é aplicado. Em temperatura ambiente uma fração maior de núcleos ficará alinhada ao campo magnético, por terem menor energia total do que os núcleos anti-alinhados. A ressonância é caracterizada por uma grande absorção de fótons de um campo de RF, cujo campo magnético é perpendicular ao campo estático, quando a frequência do campo de RF é exatamente sintonizada na diferença de energia entre dois níveis consecutivos referentes ao spin, ou seja, $f = 2g\mu_N B_0/h$. Um átomo muito utilizado para medidas de NMR é o Hidrogênio, para o qual $f/B_0 \approx 42\text{MHz/T}$. Acontece que, devido a ligações químicas, ou efeitos estruturais, o campo efetivo sentido pelo núcleo é ligeiramente diferente daquele aplicado externamente, o que acarreta um desvio na frequência de ressonância. Esse desvio, conhecido como desvio químico é medido em partes por milhão (ppm), na forma $\Delta = (f - f_0)/f_0$, sendo f_0 uma frequência de referência do sistema de medida.

nada ao PEDOT:PSS, como fica evidente na Figura 5.8(1+2), sendo que os deslocamentos ocorridos para alguns dos picos no espectro, podem ser observados através de linhas tracejadas, que marcam as posições originais dos picos para umbeliferona. Na Figura 5.8 é destacada a mudança de valor na posição do pico referente a hidroxila (OH), passando de 162 ppm, posição antes da mistura com o PEDOT:PSS, para 164 ppm, posição depois da mistura com o PEDOT:PSS. Esta mudança de posição no pico indica a existência de reação química entre as moléculas de umbeliferona e o poliestireno sulfonado (PSS), provavelmente realizada através de ponte de hidrogênio formada entre o OH presente na umbeliferona e SO_3^- presente no PSS. Duas consequências principais podem então ser salientadas com a interação umbeliferona – PEDOT:PSS: i) o aumento na condutividade nos filmes de PEDOT:PSS e a dependência dessa condutividade com a concentração de umbeliferona, como foi mostrado na Figura 5.6. ii) umbeliferona, através da interação com o PSS, possibilitou a formação de uma estrutura ordenada levando assim à filmes organizados na camada de *buffer*.

No presente capítulo, dando continuidade às investigações conduzidas no neste trabalho e descritas no Capítulo 4, buscou-se a melhoria da eficiência de conversão dos dispositivos através da dopagem da camada de it buffer. A estrutura em multicamada, bem como os valores otimizados para confecção dessas, obtidos anteriormente, foram mantidos. Primando ainda pela simplicidade e pela escolha de materiais de baixo custo apostou-se no uso da umbeliferona como agente dopante, para aumento da eficiência.

A umbeliferona foi combinada com o PEDOT:PSS, dada sua solubilidade em etanol, formando assim uma heterojunção de volume e sendo essa a única modificação feita na estrutura do dispositivo. Inicialmente foram preparadas quatro concentrações de umbeliferona, em forma de solução, e a verificação da sua influência, foi avaliada nas propriedades morfológicas e elétricas, quando combinadas com o PEDOT:PSS. Através de imagens de MEV, mostradas na Figura 5.3, pode-se ver que a morfologia dos filmes de PEDOT:PSS mudou com a presença da umbeliferona, passando de uma estrutura amorfa para uma estrutura ordenada, sendo o grau de cristalinidade dos filmes influenciado diretamente pela concentração de umbeliferona.

As respostas fotovoltaicas dos dispositivos que continham umbeliferona também foram alteradas, em comparação com dispositivos de mesma constituição, exceto pela presença de umbeliferona. Para os dispositivos contendo umbeliferona a fotocorrente gerada foi maior do que os dispositivos sem umbeliferona, o que permitiu valores de I_{sc} e η também maiores e fortemente dependentes da concentração de umbeliferona nos filmes. Para melhor caracterizar a interação entre umbeliferona e o PEDOT:PSS, do ponto de vista elétrico, medidas de condutividade em função da concentração de umbeliferona foram feitas. As medidas de condutividade mostraram que o aumento da concentração de umbeliferona resulta no aumento de condutividade, mas esse aumento ocorreu para concentrações de até 4 mg/ml. Para valores maiores do que 6 mg/ml para concentração por exemplo, a condutividade passou a diminuir indicando que existe um valor limite para a concentração de umbeliferona.

A mistura de PEDOT:PSS e umbeliferona também foi analisada pela técnica de RMN para verificar se ocorreu interação química entre esses materiais. Os espectros obtidos para a combinação indicam a interação por meio de pontes de hidrogênio entre o grupo OH, presente na umbeliferona, e o grupo SO_3^- , presente poliestireno sulfonado. A interação entre o PEDOT:PSS e umbeliferona mostrou que tem efeitos positivos como aditivo no PEDOT:PSS pois atuou no aumento da eficiência dos dispositivos. A primeira página do artigo contendo esses resultados e aceito para publicação no periódico Current Nanoscience está no Anexo 1.

Capítulo 6

Conclusão

No contexto no desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos orgânicos uma atenção especial deve ser dedicada àqueles baseados em polímeros conjugados. Estes dispositivos agregam algumas características de interesse do ponto de vista industrial tais como: agregar em um único material flexibilidade e condutividade. Contudo, alguns aspectos voltados a melhorias nestes dispositivos merecem atenção, como por exemplo, a eficiência de conversão, que apesar de constantes avanços, ainda se encontra com valores menores do que a sua contrapartida inorgânica e a dificuldade de industrialização de processos.

O presente trabalho teve como propósito contribuir para o desenvolvimento do campo de dispositivos fotovoltaicos orgânicos, tendo como princípio a praticidade de confecção dos dispositivos e o uso de materiais de baixo custo e fácil processabilidade. Assim o presente trabalho destinou-se a confecção de células solares orgânicas com estrutura invertida, baseadas em polímeros conjugados, P3HT e PEDOT:PSS, e por processo simples e reprodutível. Neste processo empregou-se como parte da célula materiais de baixo custo e abundantes na natureza para que atuassem como alternativa aos aceitadores de elétrons convencionais. Deste modo como objetivos específicos abordamos, inicialmente, a conversão do titânio metálico em dióxido de titânio nanoestruturado, para que este material pudesse representar alternativa ao C60 e PCBM. Esta conversão se deu por meio de processos eletroquímicos que permitissem a obtenção de nanoestruturas, que por sua vez pudessem ser alteradas mediante mudanças de parâmetros da técnica eletroquímica.

Tendo ainda ênfase no estudo da melhoria da eficiência, avaliou-se a modificação da camada de *buffer*, utilizando material de fácil processabilidade da família das cumarinas, a umbeliferona, combinado ao PEDOT:PSS.

A escolha do TiO_2 nanoestruturado baseou-se principalmente em células solares com corantes orgânicos. Outros aspectos que tornaram o TiO_2 de interesse para aplicação em células solares é a sua estabilidade química, possibilidade de obtenção desse óxido em estruturas nanométricas, de acordo com a técnica aplicada, e a capacidade de dissociação de éxcitons. Investigações a respeito da aplicação de TiO_2 nanoestruturado em células fotovoltaicas apontam para uma maximização na área interfacial dos dispositivos. Com base em resultados da literatura, escolheu-se a técnica de oxidação através de processo eletroquímico, que além da sua diversidade de aplicação ainda permite a formação de uma variedade de estruturas nanométricas.

As lâminas de titânio oxidadas foram analisadas pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) juntamente com a técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), para avaliação do comportamento da morfologia em função dos tempos de e potenciais de oxidação. As análises de MEV e EDS indicaram a existência de uma faixa de tempos e potenciais favoráveis ao surgimento de nanoestruturas. Para tempos de quinze e trinta minutos de oxidação em potenciais aplicados de 20 e 25 V, as lâminas de titânio metálico apresentaram estruturas porosas, que lembram a estrutura de uma esponja. As imagens de MEV para as lâminas oxidadas em tempos de trinta minutos mostraram maior distribuição de poros e poros com maiores diâmetros, quando comparadas aquelas que foram oxidadas por quinze minutos. Para a alteração de potencial, de 20 V para 25 V, mudanças nas morfologias dos filmes de TiO_2 não foram observados. Este resultado indicou que mudanças no tempo de oxidação obtiveram maior efeito sobre a morfologia nos filmes de dióxido de titânio. Em complemento as imagens de MEV, a análise por EDS confirmou que nas estruturas porosas estavam presentes titânio e oxigênio, confirmando assim que as nanoestruturas formadas são constituídas por TiO_2 .

As nanoesponjas de TiO_2 foram utilizadas como camada aceitadora de elétrons na confecção de dispositivos fotovoltaicos em estrutura de multicamada invertida, que

teve ainda o P3HT como camada doadora de elétrons. O processo de construção do dispositivo foi também acompanhado de investigações voltadas à otimização das camadas de TiO_2 e P3HT. Particularmente, foram investigados os parâmetros para deposição da camada de P3HT, que para esse polímero foram concentração e velocidade de rotação do substrato. Lâminas de titânio metálico oxidadas por 60 minutos em um potencial de 20 V, apresentaram melhor estrutura nanométrica para dispositivos. Para o P3HT, a concentração de 5 mg/ml e a velocidade de rotação de 1500 rpm mostraram as melhores respostas de V_{oc} e I_{sc} dentre os dispositivos investigados, indicando que esses parâmetros são os melhores para a aplicação em dispositivos com estrutura invertida. Considerando as camadas de TiO_2 e P3HT otimizadas, os dispositivos apresentaram, valores médios de V_{oc} e I_{sc} próximos de 0,368 V e 12,7 μ A. Uma pequena diferença entre os valores das resistências série e paralelo apresentada nestes dispositivos implicou em baixos valores de eficiência, em média 0,15%. Estes resultados manifestaram o comportamento fotovoltaico, corroborando com a possibilidade de confecção de dispositivos com a estrutura invertida em multicamada e com a possibilidade da utilização de nanoesponjas de TiO_2 como camada aceitadora, apesar dos baixos valores de eficiência.

Com o objetivo de investigar uma possibilidade de melhora na eficiência dos dispositivos, investigou-se a utilização da umbeliferona como material dopante misturado ao PEDOT:PSS, uma vez que esta cumarina apresenta forte interação com a radiação no espectro do ultravioleta. Imagens de MEV mostraram que a umbeliferona adicionada ao PEDOT:PSS, afetou a morfologia da camada, passando de um comportamento amorfo para um comportamento cristalino, com expressiva dependência com a concentração deste dopante. A utilização dos filmes de PEDOT:PSS combinados com a umbeliferona, em dispositivos fotovoltaicos, resultou em aumento da eficiência de conversão desses, pois medidas de I_{sc} apresentaram aumento de 15,7% em seus valores, quando comparados aos valores de I_{sc} obtidos com os dispositivos sem a umbeliferona. Em média, os valores de V_{oc} e I_{sc} encontrados foram de 0,240 V e 81 μ A respectivamente, enquanto a eficiência obtida em 0,63%, aumento substancial comparado ao valor encontrado para os dispositivos sem umbeliferona.

Para verificar o comportamento dos filmes de PEDOT:PSS e umbeliferona, sob o ponto de vista de condutividade, medidas adicionais deste parâmetro foram realizadas, mediante variações na concentração do dopante na camada. A condutividade dos filmes de PEDOT:PSS e umbeliferona, em total acordo com as curvas $I \times V$, mostrou-se dependente da concentração de umbeliferona, tendo os melhores resultados para concentrações de próximas de 4 mg/ml, acima da qual, os valores de condutividade da camada diminuem. Mesmo assim, os resultados confirmaram que a condutividade ainda estava acima daquela apresentada por dispositivos em que a camada de *buffer* era composta apenas por PEDOT:PSS, o que confirmou a viabilidade do uso da umbeliferona na dopagem da camada doadora. Além do aspecto de condutividade, para um maior entendimento da interação química entre umbeliferona e PEDOT:PSS, foram realizadas as análises desses materiais por ressonância magnética nuclear (RMN). A interação química entre a umbeliferona e o PEDOT:PSS, mais especificamente entre a hidroxila (OH) da umbeliferona e o SO_3^- do poliestireno sulfonado, foi confirmada pela análise do espectro de RMN, particularmente pela alteração de posição do pico referente a hidroxila.

A adição da umbeliferona ao PEDOT:PSS na camada de *buffer*, alterou características morfológicas e elétricas dos dispositivos, que apresentaram aumento na condutividade e na cristalinidade dos filmes, fatores de impacto na eficiência. A presença de estruturas mais ordenadas na camada de *buffer*, pode ter desempenhado papel de incremento no espalhamento de luz para o interior do dispositivo, o que se constitui como possível tema de investigações posteriores. Os resultados obtidos por meio da dopagem da camada de *buffer* com a umbeliferona indicaram que esta cumarina pode ser empregada em dispositivos fotovoltaicos orgânicos de modo semelhante ao C60 ou PCBM, quando estes são adicionados ao P3HT, tendo, principalmente, a vantagem da fácil processabilidade.

Os resultados apresentados neste trabalho indicaram a viabilidade da confecção de dispositivos fotovoltaicos em estrutura invertida, tendo o TiO_2 como camada aceitadora de elétrons e a umbeliferona como dopante na camada de *buffer*, contudo, isso não significa que novas investigações não possam ser realizadas. Com relação a camada de óxido de

titânio obtida via processo eletroquímico, nada acerca da cristalinidade foi mencionado, mas o comportamento da cristalinidade do TiO_2 pode ser um fator que venha a contribuir com o aumento da eficiência de conversão nos dispositivos, pois um maior ordenamento das nanoestruturas de TiO_2 pode contribuir para a mobilidade dos portadores de carga. Neste sentido, estruturas com outras características morfológicas, nanotubos de TiO_2 por exemplo, podem ser investigadas futuramente em dispositivos fotovoltaicos orgânicos.

Considerando os métodos eletroquímicos utilizados no presente trabalho, parâmetros como potencial de oxidação e diferentes eletrólitos, constituem-se como possíveis temas de investigações voltadas para a obtenção de óxidos com propriedades variadas. Estas variações nas propriedades dos óxidos podem levar a estruturas que favoreçam a dissociação de éxcitons. Além do TiO_2 , outros óxidos metálicos podem ser investigados como camadas aceitadoras de elétrons em estrutura multicamada. Dentre estes materiais merece destaque o óxido de zinco (ZnO), que tem sido amplamente utilizado em células solares orgânicas e pode contribuir para o incremento da eficiência de conversão dos dispositivos, em função suas propriedades semicondutoras.

Investigações em materiais que possam atuar como dopantes nas outras camadas dos dispositivos, como foi o caso umbeliferona, também podem ser alvo de atenção. Neste contexto, estudos adicionais podem envolver os agentes branqueadores, que são aditivos utilizados em materiais poliméricos para proteção contra a radiação ultravioleta (UV). A interação dos agentes branqueadores com a radiação UV e a sua solubilidade em vários solventes, os torna potenciais candidatos a serem combinados com vários polímeros conjugados, como o P3HT por exemplo.

Tratamentos físico/químicos interfaciais, realizados entre a deposição das camadas, podem ser avaliados com o objetivo de obter resistências série e paralelo com diferenças apreciáveis, levando possivelmente, à confecção de dispositivos mais eficientes. A literatura tem apresentado trabalhos em que materiais, metálicos ou orgânicos, foram depositados entre as camadas nos dispositivos com o objetivo de diminuir o valor da resistência em série e assim contribuir com a eficiência de conversão. Tais tratamentos também se constituem como possível temas para novos projetos.

A confecção de um dispositivo fotovoltaico orgânico empregando técnicas simples e materiais de custos acessíveis, mostrou-se possível no decorrer do presente trabalho. Além dos resultados obtidos, as questões levantadas podem constituir-se como novos projetos, com potencial de impacto científico e tecnológico. Tais possibilidades, somadas ao crescente volume de trabalhos desenvolvidos, indicam que se trata de uma temática atual e com várias questões abertas.

Apêndice A

Anexo 1 – Artigos

O presente trabalho resultou nas seguintes publicações:

Experimental Realization of TiO₂ Nanosponge/Spin-coated P3HT Heterojunction Solar Cells

Fabiano Thomazi^{a,b}, Mariana Rossi de Souza^a, Cyro K. Saul^a, G.A. Viana^c, F.C. Marques^c, Rodrigo G.M. Silvestre^b, Marcos A. Brehm^b, C.E.B. Marino^a, E. Burkarter^d and C.A. Dartora^{*a}

^aUniversidade Federal do Paraná (UFPR), C.P. 19011 Curitiba-PR, 81.531-970, Brazil; ^bSolbravo S/A Tecnologias Sustentáveis, Rua Graça Aranha, 418, Pinhais-PR, 83.321-020, Brazil; ^cInstituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), C.P. 6165, Campinas-SP, 13.083-970, Brazil; ^dInstituto Federal do Paraná (IFPR), R. João Negrão, 1285, Curitiba-PR, 80.000-000, Brazil

Abstract: Production and characterization of multilayered polymer solar cells consisting of P3HT thin films deposited on titanium dioxide nanosponges are reported. The photovoltaic response is remarkable, considering the simplicity of the thin film production method employed here. The nanostructured TiO₂ anodic films were grown in buffered aqueous phosphoric acid solutions under potentiostatic regime at room temperature and then characterized using scanning electron microscopy. The P3HT films were prepared by spin coating technique and the samples were annealed at 180°C. Conversion efficiencies around 0.4% were obtained, with open circuit voltages and short circuit current densities as high as 560 mV and 2.7 mA/cm², respectively.

Keywords: Polymer solar cells, P3HT, TiO₂ nanosponge.

1. INTRODUCTION

The merge of the bulk heterojunction concept and organic polymers provoked an exponential increase in the interest on polymer solar cells (PSC) [1-4]. The low cost technology needed to produce them and the mechanical flexibility are their main advantages over the silicon-based crystalline solar cells. The efforts concerning the improvement of the PSCs power conversion efficiency (PCE) are concentrated on the following lines [5-7]: i) design and production of novel donor and acceptor materials; ii) band engineering of multilayered structures and iii) increase of the active layer effective area by considering geometrical aspects of the interfaces. One of the most critical issues in the design of a PSC is the band engineering, which directly influences the maximum attainable open-circuit voltage (V_{oc}). Current studies suggest that the increase of the V_{oc} , which leads to higher PCEs in polymeric heterojunction solar cells, directly depends on the separation between the highest occupied molecular orbital (HOMO) level of the donor and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) level of the acceptor [8, 9]. According to Scharber *et al.*, the open circuit voltage is given by [8]

$$V_{oc} = \frac{1}{e} (E_C - E_{H,poly}) - V_{loss} \quad (1)$$

where $e = 1.6 \times 10^{-19}$ C is the proton charge, E_C is the conduction band bottom energy in acceptor material and

$E_{H,poly}$ is the energy of the HOMO in the polymer, V_{loss} corresponds to a decrease of the maximum attainable open-circuit voltage due to internal losses. However, interfacial effects are also relevant [7] and the effective area increment in the PSC active region plays a fundamental role in order to obtain high conversion efficiency.

In this context, the Grätzel solar cell (or dye-sensitized solar cell) [10] can be taken as the paradigm of bulk heterojunction organic solar cell, combining band engineering and interfacial effects in an operational and easily manufactured structure. It usually employs as the electron acceptor layer a thin film of titanium dioxide (TiO₂), which is a versatile, non-toxic and low cost material with potential applications in optoelectronics and photovoltaic devices [11-18]. By contrast, the demand of a liquid electrolyte is a major drawback in the further development of dye-sensitized solar cells. Therefore, the replacement of the electrolyte in Grätzel-like structures is a topic of enormous relevance. Reasonable external quantum efficiencies have been achieved replacing the electrolyte by a polymeric hole transporting layer [19-24], such as the poly(3-hexylthiophene) (P3HT), deposited on a nanocrystalline titanium dioxide (nc-TiO₂) electron acceptor layer.

The present contribution reports the experimental realization of an easily manufactured PSC consisting of nanostructured TiO₂ layer over which a P3HT thin film is spin coated. It is shown that the TiO₂ layer structured in a nanosponge-like form enhances the PSC performance, presumably due to a significant augment of the TiO₂/P3HT interfacial area. The P3HT polymer was conveniently chosen to compose the active layer because of its well known properties as an organic photoactive compound. Its bandgap,

*Address correspondence to this author at the Universidade Federal do Paraná (UFPR), C.P. 19011 Curitiba-PR, 81.531-970, Brazil; Tel: +55 41 33 61 32 22; Fax: +55 41 33 61 32 28; E-mail: cadartora@eletrica.ufpr.br

Efficiency Enhancement of TiO₂ Nanosponge/Spin-Coated P3HT Solar Cells Through the Use of Umbelliferone

Fabiano Thomazi^a, Cyro K. Saul^a, C.E.B. Marino^a, E. Burkarter^b and C.A. Dartora^a

¹Universidade Federal do Paraná (UFPR), C.P. 19011 Curitiba-PR, 81.531-970, Brazil; ²Instituto Federal do Paraná (IFPR), R. João Negrão, 1285, Curitiba-PR, 80.000-000, Brazil

Abstract: It is experimentally demonstrated that the power conversion efficiency of nanostructured TiO₂/P3HT heterojunction solar cells is considerably enhanced through the use of umbelliferone added to the PEDOT:PSS buffer layer. Devices were produced by spin-coating a P3HT layer over an electrochemically grown TiO₂ nanostructured thin film. The PEDOT:PSS buffer layer having umbelliferone as an additive was deposited over the P3HT layer using air spray technique. Finally, the samples were thermally treated by annealing at 180°C. It was observed that the conversion efficiencies of the umbelliferone additivate devices were almost twice as large as the non-additivated devices. The physical reason for the PCE enhancement is associated with chemical bond between umbelliferone molecules and PSS ionomers, producing a conductivity increase and morphological effects on the buffer layer.

Please provide
corresponding author(s)
photograph
size should be 4" x 4" inches

Keywords: P3HT, polymer solar cells, TiO₂ nanosponge, umbelliferone.

1. INTRODUCTION

Polymeric solar cells (PSC) are advantageous over silicon-based photovoltaic devices in many ways, such as mechanical flexibility and low cost of production [1], [2]. On the other side, the low power conversion efficiency (PCE) of PSCs and their relatively small lifetimes due to polymer degradation when exposed to UV radiation constitute considerable disadvantages. Mathematically, the PCE of a PSC, denoted by η , can be calculated from the expression below:

$$\eta(\%) = FF \frac{V_{oc} I_{sc}}{S_{inc} A} \times 100, \quad (1)$$

where S_{inc} ($= 1 \text{ mW/mm}^2$) is the electromagnetic power density incident in the device active area A and fill factor FF is given by:

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{sc}}, \quad (2)$$

where V_m and I_m are the voltage and current, respectively, at maximum power ($P_m = V_m I_m$) delivered by the PSC to an external load.

The main research efforts have been concentrated towards the improvement of the PCE in polymer solar cells [3], [4], [5], which can be achieved by maximizing the open-circuit voltage (V_{oc}) and/or the short-circuit current (I_{sc}) [6], [7]. It can be done by proper band engineering, development of novel materials and nanostructuring layers and interfaces, in order to increase the effective area of the optically active region [8], [9], [10], [11], [12], [13]. In order

to study interfacial effects a common choice for the hole transport layer is the polymer poly(3-hexylthiophene) (P3HT), since it was extensively studied and its properties as an optical materials are very well known.

In a previous work, Thomazi *et al.* [14] produced and characterized multilayered polymer solar cells presenting a remarkable photovoltaic response, taking into account the simplicity of the methods employed in the thin film production. The devices were produced by spin-coating a P3HT layer over an electrochemically grown titanium dioxide (TiO₂) nanostructured thin film, using aqueous phosphoric acid solutions under potentiostatic regime at room temperature. The PEDOT:PSS buffer layer was deposited over the P3HT layer using air spray technique. Finally, the samples were thermally treated by annealing at 180°C. The nanostructured TiO₂ films were characterized using scanning electron microscopy, which clearly shown the appearance of a nanosponge pattern, which unambiguously was responsible for increasing the effective area of the active P3HT layer. They achieved low but consistently reproducible conversion efficiencies around 0.4%, with open circuit voltages and short circuit current densities as high as 560 mV and 2.7 mA/cm², respectively. Titanium dioxide (TiO₂) was used in those devices as an electron acceptor layer, due to its relatively high carrier mobility, when compared to electron mobility in P3HT [15], [16], helping to drain the photogenerated electrons from the active layer to the external electrodes, significantly enhancing the device performance. Besides that, TiO₂ is a low cost and non-toxic material, making it suitable for applications in photovoltaic devices [17], [18], [19], [20], [21], [22], [23], [24].

Considering the context described above it is desirable to improve the PCE of the TiO₂ nanosponge/spin-coated P3HT heterojunction solar cells. The purpose of the present

*Address correspondence to this author at the Universidade Federal do Paraná (UFPR), C.P. 19011 Curitiba-PR, 81.531-970, Brazil; Tel: +55 41 33 61 32 22; Fax: +55 41 33 61 32 28; E-mail: cadartora@eletrica.ufpr.br

Apêndice B

Anexo 2 – Dados Técnicos dos Materiais Utilizados

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.com

Email USA: techserv@sial.com

Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) - 1.3 wt % dispersion in H₂O, conductive grade

Product Number:

483095

CAS Number:

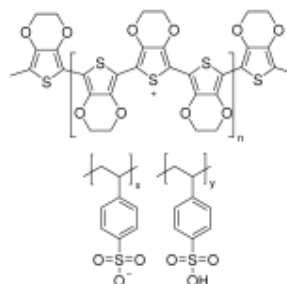
155090-83-8

MDL:

MFCD07371079

Storage Temperature:

2 - 8 °C



TEST

Specification

Appearance (Color)

Dark Blue

Appearance (Form)

Liquid

Solid Content (Wt%)

1.2 - 1.4 %

Wt%

Specification: PRD.0.ZQ5.10000031134

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.comEmail USA: techserv@sial.comOutside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:

Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) – regioregular, electronic grade, 99.995% trace metals basis, average Mn 15,000–45,000

Product Number:

698989

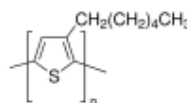
CAS Number:

156074-98-5

MDL:

MFCD00217686

Formula:

(C₁₀H₁₄S)_n

TEST

Specification

Appearance (Color)

Dark Green to Very Dark Green and Brown to Very Dark Brown and Green-Brown and Brown-Green and Green-Black and Black

Appearance (Form)

Powder

Infrared spectrum

Conforms to Structure

Proton NMR spectra

Conforms to Structure

As Regioregular

Proton NMR

≥ 95 %

Regioregular (Head-to-Tail)

Molecular Number

15000 - 45000

Polydispersity Index (PDI)

≤ 2

Trace Metal Analysis

≤ 55.0 ppm

Purity

Meets Requirements

99.995% Based on Trace Metals Analysis

Registered Trademark

Confirmed

Solvay USA Inc

Specification: PRD.1.ZQ5.10000043194

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

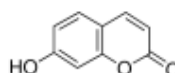
3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.comEmail USA: techserv@sial.comOutside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:
Umbelliferone – 99%

Product Number: H24003
CAS Number: 93-35-6
MDL: MFCD00006878
Formula: C₉H₆O₃
Formula Weight: 162.14 g/mol



TEST	Specification
------	---------------

Appearance (Color)	White to Yellow and Faint Beige to Beige and Faint Brown to Light Brown
Appearance (Form)	Powder or Crystals
Infrared spectrum	Conforms to Structure
Purity (Titration by NaOH)	98.5 - 101.5 %
Purity (HPLC)*	≥ 98.5 %
Solubility (Turbidity)	Clear to Slightly Hazy
10 mg/ml, 95% Ethanol	
Solubility (Color)	Colorless to Very Dark Yellow to Very Dark Brown-Yellow

Specification: PRD.2.ZQ5.10000010518

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

Referências Bibliográficas

- [1] B. Parida, S. Iniyar, R. Goic, A review of solar photovoltaic technologies, Renewable and Sustainable Energy Reviews 15 1625, (2011).
- [2] S. Rehman, B. Maher, A. Said, Cost of solar energy generated using PV panels, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 11 1843, (2007).
- [3] R.W. Miles, Photovoltaic solar cells: Choice of materials and production methods, Vacuum 80 1090, (2006).
- [4] M. B. Raquena, Células Solares: Fundamentos e Aplicações, (dissertação de mestrado - UNESP - 2009).
- [5] V. D. Falcão, Fabricação de Células Solares CdS/CdTe, (dissertação de mestrado - IME - 2005).
- [6] M. Pope, H. P. Kallmann e P. Magnante, Electroluminescence in Organic Crystals J. Chem. Phys. 38, 2042 (1963).
- [7] C. K. Chiang, C. R. Finche, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, Gau, A. G. MacDiarmid, Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene, Phys. Rev. Lett. 39, 1098 (1977).
- [8] J. J. M. Halls, Photoconductive properties of conjugated polymers. Thesis Ph. D (St. John's College – Cambridge - 1997).
- [9] B. R. Weinberger, M. Akhtar, S. C. Gau, Polyacetylene photovoltaic devices, Synthetic Metals, 4, 187 (1982).

- [10] S. Glenis, G. Tourillon, F. Garnier, Electrochemistry, Polymers and Opto-Electronic Devices: A Combination with a Future, Thin Solid Films, 139, 226 (1986).
- [11] G. Horowitz, Organic Semiconductors for new electronic devices, Advanced Materials, 2, 287 (1990).
- [12] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wuld, Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene, Science 258 1474, 1992.
- [13] C.W. Tang, Two layer organic photovoltaic cell, Appl. Phys. Lett. 48 183 (1986).
- [14] S. Steudel, S. De Vusser, K. Myny, M. Lenes, J. Genoe, and P. Heremans, Low gain threshold of the cavity mode close to the cutoff wavelength in a three-slab asymmetric conjugated polymer-based waveguide structure, Appl. Phys. 99, 114519 (2006).
- [15] K. S. Yook, S. O. Jeon, J. Y. Lee, K. H. Lee, Y. S. Kwon, S. S. Yoon, J. H. Yoon, High-Performance Hybrid White Organic Light-Emitting Devices without Interlayer between Fluorescent and Phosphorescent Emissive Regions Organic Electronics, 10, 1378 (2009).
- [16] C. Q. Ma, Z. Liang, X.S. Wang, B. W. Zhang, Y. Cao, L. D. Wang, Y. Qiu, Column Chromatography: A Facile and Inexpensive Procedure to Purify the Red Dopant DCJ Applied for OLEDs Synthetic Metals, 138, 537 (2003).
- [17] D. Müller, M. Gross, K. Meerholz, T. Braig, M. S. Bayerl, F. Bielefeldt, O. Nuyken, Efficient Blue Organic Light-Emitting Diodes with Graded Hole-Transport Layers, Synthetic Metals, 1, 31 (2000).
- [18] F.A. Yildirim, R.R. Schlieve, W. Bauhofer, R.M. Meixner, H. Goebel, W. Krautschneder, Gate insulators and interface effects in organic thin-film transistors Organic Electronics, 9, 70 (2008).
- [19] S. Jingsheng, B. Mary, C. Park, C. M. Li, Bottom gate organic thin-film transistors fabricated by ultraviolet transfer embossing with improved device performance Organic Electronics, 10, 396 (2009).

- [20] W. Guo, L. Shen, D. Ma Optik - International Journal for Light and Electron Optics, 120, 668 (2009).
- [21] N. Tessler, N. T. Harrison and R. H. Friend, Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers, Adv. Materials, 10, 64 (1998).
- [22] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund and W. R. Salaneck, Electroluminescence in conjugated polymers, Nature, 397, 121 (1991).
- [23] G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. K. Lavetter, N. Colanere and A. J. Heeger, Synthesis and characterization of polyaniline prepared with the dopant mixture of (ZrO_2/PbI_2) Nature, 357, 477 (1992).
- [24] L. Zhang, B. Li, B. Lei, Z. Hong, W. Li, A triphenylamine derivative as an efficient organic light color-conversion material for white LEDs, Journal of Luminescence, 128, 67 (2008).
- [25] J. Zhao, Z. Yang, S. Han, L. Ye, S. Xie, Supramolecular Luminescence from Oligofluorene-Based Supramolecular Polymer Semiconductors, Displays, 22, 101 (2001).
- [26] N. Tessler, G. J. Denton, R. H. Friend, Lasing from conjugated-polymer microcavities, Nature, 382, 695 (1996).
- [27] F. Hide, M. D. Garcia, B. Schwartz, M. Anderson, P. Qibing and A. J. Heeger, Science, 273, 1833 (1996).
- [28] G. Yu, A. J. Heeger, Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions, J. Appl. Phys. 78, 4510 (1995).
- [29] L. S. Roman, W. Mammo, L. A. A. Pertesson, M. R. Anderson and O. Inganäs, Photovoltaic devices based on photo induced charge transfer in polythiophene:CN-PPV blends, Adv. Materials, 10, 774 (1998).

- [30] R. Steim, P. Schilinsky, S. A. Choulis, C. J. Brabec, Flexible polymer photovoltaic modules with incorporated organic bypass diodes to address module shading effects, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93, 1963 (2009).
- [31] N. Tessler, Y. Roichman, Charge Transport in Disordered Organic Materials and Its Relevance to Thin-Film Devices: A Tutorial Review, *Organic Electronics*, 6, 200 (2005).
- [32] M. Egashira, H. Takahashi, S. Okada, J. I. Yamaki, Measurement of the electrochemical oxidation of organic electrolytes used in lithium batteries by microelectrode *Journal of Power Sources*, 92, 267 (2001).
- [33] M. Popall, R. Buestrich, G. Semrau, G. Eichinger, M. Andrei, W. O. Parker, S. Skaarup, K. West, New polymer lithium secondary batteries based on ORMOCER electrolytes inorganic organic polymers, *Electrochimica Acta*, 46, 1499 (2001).
- [34] D. Maia, M. A. De Paoli, O. L. Alves, A. J. G. Zarbin, S. Neves, Transporte De Carga Em Compósitos De Polianilina/ V_2O_5 , *Química nova*, 23, 204 (2000).
- [35] D. H. Lee, J.S. Choi, H. Chae, C.H. Chung, S.M. Cho, Flexible Thick Film Electroluminescent Devices: Influence of the Mechanical Stress on Layers Behavior, *Displays* 29 436 (2008).
- [36] J. K. Park, K. H. Lee, S. Kang, J. Y. Lee, J. S. Park, J. H. Seo, Y. K. Kim, S. S. Yoon, Highly efficient blue-emitting materials based on 10-naphthylanthracene derivatives for OLEDs *Organic Electronics*, 11 905 (2010).
- [37] S.H. Jin, B.V.K.Naidu, H.S.Jeon, S.M.Park, J.S.Park, S.C.Kim, J.W.Lee, Y.S. Gal, Optimization of process parameters for high efficiency polymer photovoltaic devices based on P3HT:PCBM system, *Sol.Energy Mater.Sol.Cells* 91, 1187 (2007).
- [38] Z. Xu, L.M. Chen, G.W. Yang, C.H. Huang, J.H. Hou, Y. Wu, G. Li, C.S. Hsu, Y. Yang, Vertical phase separation in poly(3-hexylthiophene):fullerene derivative blends and its advantage for inverted structure solar cells, *Adv. Funct. Mater.* 19, 1227 (2009).

- [39] J.Y.Kim, K.Lee, N.E.Coates, D.Moses, T.Q.Nguyen, M.Dante, A.J.Heeger, Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all solution processing, *Science* 317, 222 (2007).
- [40] S.H.Park, A.Roy, S.Beaupre, S.Cho, N.Coates, J.S.Moon, D.Moses, M. Leclerc, K.Lee, A.J.Heeger, Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%, *Nat. Photonics*, 3, 297 (2009).
- [41] J. H. Edwards, W.J. Feast, D. C. Bott, New routes to conjugated polymers: 1. A two step route to polyacetylene, *Polymer*, 25 395 (1984).
- [42] Y.J. Cheng, S.H. Yang and C.S. Hsu, Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications, *Chem. Rev.*, 109 (11) 5868 (2009).
- [43] H. E. Oğuztürk, S. Tirkeş, A. M. Önal, Electrochemical synthesis of new conjugated polymers based on carbazole and furan units, *J. of Electroanal. Chem.*, 750 1, (2015).
- [44] I. F. L. Dias e M. A. T. da Silva, *Polímeros Semicondutores*, Editora Livraria da Física, São Paulo 2012.
- [45] L. O. Péres, *Caracterização de PPVs sintetizados eletroquimicamente* (Tese de doutorado - USP - São Carlos 2001).
- [46] H. N. Nazareno, *Mecânica Estatística e Funções de Green*, 2ª Edição, UNB 2010.
- [47] C. Kittel *Quantum Theory of Solids*, 2nd Revised edition, Wiley 1987.
- [48] C. E. Z. Souza *Análise Fotocondutiva de estruturas fotovoltaicas baseadas em TiO_2 e poli(3-hexiltiofeno)* (Dissertação de mestrado – USP – São Carlos, 2009).
- [49] A. J. Campbell, D. D. Bradley, D. G. Lidzey, Space charge limited conduction with traps in poly (phenylene vinylene) light emitting diodes *J. Appl. Phys.* 82, 6326 (1997).
- [50] R. M. Gray Toeplitz and Circulant Matrices: A review, Department of Electrical Engineering, Stanford University.

- [51] H. Ago, K. Petritsch, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, and R. H. Friend, *Adv. Materials* 11 1281 (1999).
- [52] A. Star, Y. Lu, K. Bradley, and G. Grüner, *Nanotube Optoelectronic Memory Devices*, *Nano Lett.* 4, 1587 (2004).
- [53] J. Kim, M. Kim, J. Choi, Characterization of light emitting devices based on a single walled carbon nanotube polymer composite, *Synth. Metals* 139, 565 (2003).
- [54] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, New one dimensional conductors: Graphitic microtubules *Phys. Rev. Lett.* 68, 1579 (1992).
- [55] K. C.Kao, W. Hwang, *Electrical transport in solids: with particular reference to organic semiconductors*. Oxford: Pergamon Press, 1981.
- [56] M. A. T. da Silva, F. A. C. de Oliveira, I. F. L. Dias, J. L. Duarte, E. Laureto, S. A. Lourenço, L. A. Cury, P. S. S. Guimarães, *Semina: Ciências Exatas e da Terra*, 29, 15 (2008).
- [57] D. W. Samuel, B. Crystall, G. Rumbles, P. L. Burn, A. B. Holmes, R. H. Friend, *Synth. Met.* 54, 281 (1993).
- [58] J. L. Bredás, J. Cornil, A. J. Heeger, The exciton binding energy in luminescent conjugated polymers, *Adv. Mat.* 8, 447 (1996).
- [59] Callister, W. D. Rethwish, D. G. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução*, Rio de Janeiro, LTC 2012.
- [60] C. D. Canestraro, *Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos: Estudo de Camadas Ativas e Eletrodos* (Tese de Doutorado - UFPR - Curitiba 2010).
- [61] Conwell, E. M. Transport in conducting polymers. In: NALWA, H. S. *Organic conductive molecules and polymers*. New York: Wiley, 1997.
- [62] R. Eisberg e R. Resnick, *Física Quântica - 14 ed.* (Editora Campus, 1979).

- [63] P. Dyreklev Electronic Properties of Oriented and Non-oriented Conjugated Polyheterocycles, (Disertation N°.390 – Linköping, 1995).
- [64] S. Roth, One-Dimensional Metals (VCH Weinheim, 1995).
- [65] N. F. Mott and E. A. Davis Electronic Processes in non-crystalline materials (Clarendon Press, Oxford, 1971).
- [66] A. J. Epstein. in Handbook of Conducting Polymers (eds. Skotheim, T.)(Marcel Dekker, New York, 1986).
- [67] E. Punkka, M. F. Rubner, J. D. Hettlinger, J. S. Brooks and S. T. Hannahs, Tunneling and hopping conduction in Langmuir-Blodgett thin films of poly(3-hexylthiophene) Physical Review B, 43, 9076 (1991).
- [68] C. O. Yoon, M. Reghu, D. Moses and A. J Heeger, Transport near the metal insulator transition: Polypyrrole doped with PF 6 Physical Review B, 49, 10851 (1994).
- [69] F. Thomazi, Método de Transferência de Camadas Poliméricas Orientadas e Seu Uso em Fotodetectores de Luz Polarizadas (Dissertação de Mestrado - UFPR - Curitiba 2006).
- [70] J. G. Simmons, Incorporation of electric field penetration of the electrodes in the theory of electron tunnelling through a dielectric layer Journal of Physics D, 4, 613 (1971).
- [71] S. M. Sze, Physics of semiconductor devices. 2nd ed. (New York: Wiley - 1981).
- [72] I. D. Parker, Carrier tunneling and device characteristics in polymer light emitting diodes, J. Appl. Phys. 75, 1656 (1994).
- [73] C. Kittel Introduction to Solid State Physics - 3 ed. (John Wiley & Sons Inc.1953).
- [74] J. G. Simmons, Richardson-Schottky Effect in Solids, Phys. Rev. Lett. 15, 967 (1965).
- [75] L. S. Roman, Organic Photodiodes, (Dissertation No. 619 Linköping 2000).

- [76] L. S. Roman, W. Mammo, L. A. A. Pettersson, M. R. Andersson e O. Inganäs, Substituted polythiophenes designed for optoelectronic devices and conductors, *Adv. Mat.* 10, 774 (1998).
- [77] B. R. Weinberger, M. Akhtar, S. C. Gau, *Synth. Met.* 4, 187 (1982).
- [78] S. Glenis, G. Tourillon, F. Garnier, Influence of the doping on the photovoltaic properties of thin films of poly-3-methylthiophene, *Thin Solid Films*, 139, 221 (1986).
- [79] M.Jorgensen, K.Norrman, F.C.Krebs, Stability/degradation of polymersolar cells, *Sol.Energy Mater.Sol.Cells* 92, 686 (2008).
- [80] T.Oyamada, C.Maeda, H.Sasabe, C.Adachi, Efficient electron injection mechanism inorganic light emitting diodes using an ultrathin layer of low work-function metals, *Jpn.J.Appl.Phys.*42, L1535 (2003).
- [81] H. J. Li, R. H. Zhu, X.Y. Li, Z. J. Wang, B. C. Yang, Superconductivity in the hexagonal layered nanolaminates Ti_2InC compound, *Solid State Communications*, 144, 445 (2007).
- [82] Simon J. Martin, Geraldine L. B. Verschoor, Matthew A. Webster, Alison B. Walker, The internal electric field distribution in bilayer organic light emitting diodes *Organic Electronics*, 3, 129 (2002).
- [83] B. Fan, F. A. Castro, J. Heier, R. Hany, F. Nüesch, High performing doped cyanine bilayer solar cell *Organic Electronics*, 11, 583 (2010).
- [84] Q.L. Song, C.M. Li, M.L. Wang, X.Y. Sun, Organic light-emitting devices with fullerene/aluminum composite anode *Thin Solid Films* 516, 8675 (2008).
- [85] J.S. Yang, Electron injection mechanisms of green organic light-emitting devices fabricated utilizing a double electron injection layer consisting of cesium carbonate and fullerene, *Thin Solid Films*, (2010).
- [86] J.S. Huang, C.Y. Chou, C. F. Lin *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94 182 (2010).

- [87] C.H.Hsieh, Y.J.Cheng, P.J.Li, C.H.Chen, M.Dubosc, R.M.Liang, C.S.Hsu, Highly efficient and stable inverted polymer solar cells integrated with a cross-linked fullerene material as an interlayer, *J.Am.Chem.Soc.*132, 4887, 2010.
- [88] A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lovenich, U. Merker, K. Reuter, *PEDOT Principles and Applications of a Intrinsically Conductive Polymer*, CRC Press, Taylor & Francis Group, New York, 2011.
- [89] W. Steinkopf and W. Köhler, Thiophene series. XXX. Derivatives of 2,2'-bithienyl and α, α, α -tetrathienyl. *Liebigs Ann Chem* 522:17–27, 1936.
- [90] W. Steinkopf, H.-J. von Petersdorf, and R. Gording, Thiophene series.XXXV. α, α, α -Quaterthienyls. *Liebigs Ann Chem* 527, 272 (1937).
- [91] W. Steinkopf, R. Leitsmann, and K.-H. Hofmann. Thiophene series. LVII. α -Polythienyls. *Liebigs Ann Chem* 546, 180 (1941).
- [92] S. Gronowitz and H.-O. Karlsson. New syntheses of 2,2'-and 3,3'-bithienyl. *Arkiv Kemi* 17, 89 (1960).
- [93] M. Armour, A. G. Davies, J. Upadhyay, and A. Wassermann, Colored electrically conducting polymers from furan, pyrrole, and thiophene. *J Polym Sci A-1* 5, 1527 (1967).
- [94] G. Tourillon and F. Garnier, New electrochemically generated organic conducting polymers. *J Electroanal Chem* 135, 173 (1982).
- [95] F. C. Krebs, Fabrication and processing of polymer solar cells: A review on of printing and coating techniques. *Sol Energy Mater Sol Cells* 93, 394 (2009).
- [96] A análise de TGA foi conduzida pelo serviço de tecnologia da *Bayer*, Leverkusen, 2006.
- [97] U. Lang, N. Naujoks, and J. Dual. Mechanical characterization of PEDOT:PSS thin films. *Synth Met* 159, 473 (2009).

- [98] L. Gomes, A. Branco, T. Moreira, F. Feliciano, C. Pinheiro, C. Costa, Increasing the electrical conductivity of electrochromic PEDOT:PSS films – A comparative study, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 114, 631 (2016).
- [99] X. Zhang, J. Wu, J. Wang, J. Zhang, Q. Yang, Y. Fu, Z. Xie, Highly conductive PEDOT:PSS transparent electrode prepared by a post-spin-rinsing method for efficient ITO-free polymer solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 114, 143 (2016).
- [100] J.J. Lee, S. H. Lee, F. S. Kim, H. H. Choi, J. H. Kim, Simultaneous enhancement of the efficiency and stability of organic solar cells using PEDOT:PSS grafted with a PEGME buffer layer, *Organic Electronics*, 26, 191 (2015).
- [101] Carla Daniele Canestraro, Influência de Nanotubos de Carbono em Camadas Ativas de Dispositivos Fotodetectores Orgânicos(Dissertação de Mestrado - UFPR - Curitiba 2004).
- [102] S.R. Taylor and S.M. McLennan, The composition and evolution of the continental crust: rare earth element evidence from sedimentary rocks. *Philos Trans R Soc Lond A* 301, 381 (1981).
- [103] Young, L. Anodic Oxide Films. Academic Press, London, 1962.
- [104] Jaszay, T; Caprani, A; Priem, F. and Frayet, J.P. On the anodic dissolution between 15 and 100 C in deaered 2 M hydrochloric acid. *Electrochimica Acta*, 30, 1645 (1985).
- [105] Mazhar, A.A. Effect of temperature on the formation and dissolution in acid solutions. *J. Applied Electrochemistry*, 20, 494 (1990).
- [106] Greenwood, N.N. and Earnstan, A. Chemistry of the Elements. Pergamon Press Ltda, 1984.
- [107] Cotton, F.A. & Wilkinson, G. Química Inorgânica. Ed. Livros Técnicos Científicos, cap 24, 397, 1978.
- [108] Lee, J.D. Química Inorgânica. Ed. Edgard Blücher Ltda, S.P., cap 06, 309, 1980.

- [109] M. Tinkham, Group Theory and Quantum Mechanics, Dover Edition, Dover Publications, New York, 2003.
- [110] Brandão, F.D. Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de. 2008. 130 f. Dissertação (Mestrado em Física) Departamento de física, UFMG, Belo Horizonte. 2008.
- [111] Diebold, U. The surface science of titanium dioxide. Surface Science Reports, 48, 53 (2003).
- [112] L.J. Alemany, M.A. Banares, E. Pardo, J.F. Martin, J.M. Blasco, Morphological and Structural Characterization of a Titanium Dioxide System. Materials Characterization, 44, 271 (2000).
- [113] Hagfeldt, A. Boschloo, G. Sun, L. Kloo, L. and Pettersson, H. Dye-Sensitized Solar Cells. Chemical Reviews, 110, 6595 (2010).
- [114] M. R. Hoffman, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, Chemical Reviews, 95, 69 (1995).
- [115] Z. Zainal, C. Y. Lee, M. Z. Hussein, A. Kassim, N. A. Yusof, Electrochemical assisted photodegradation of dye on TiO_2 thin films: investigation on the effect of operational parameters. Journal of Hazardous Materials, 118, 197 (2005).
- [116] E. Scolan, C. Sanchez, Synthesis and Characterization of Surface Protected Nanocrystalline Titania Particles. Chemistry of Materials, 10, 3217 (1998).
- [117] F. Pedraza, A. Vazquez, Obtention of TiO_2 rutile at room temperature through direct Oxidation of $TiCl_3$. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 60, 445 (1999).
- [118] S. Yin, Y. Fujishiro, J. Wu, M. Aki, T. Sato, Synthesis and photocatalytic properties of fibrous titania by solvothermal reactions. Journal of Materials Processing Technology, 137, 45 (2003).

- [119] C.S. Kim, B. K. Moon, J.H. Park, S. T. Chung, S.M. Son, Synthesis of nanocrystalline TiO_2 in toluene by a solvothermal route. *Journal of Crystal Growth*, 254, 405 (2003).
- [120] M. Wu, G. Lin, D. Chen, G. Wang, D. He, S. Feng, R. Xu, Sol Hydrothermal Synthesis and Hydrothermally Structural Evolution of Nanocrystal Titanium Dioxide. *Chemistry of Materials*, 14, 1974 (2002).
- [121] S.S. Hong, M. S. Lee, G.D. Lee, K. T. Lim, B.J. Ha, Synthesis of titanium dioxides in water-in-carbon dioxide microemulsion and their photocatalytic activity. *Materials Letters*, 57, 2975 (2003).
- [122] K. Nagaveni, G. Sivalingam, M. S. Hefde, G. Madras, Solar photocatalytic degradation of dyes: high activity of combustion synthesized nano TiO_2 . *Applied Catalysis B: Environmental*, 48 83 (2004).
- [123] S. Karuppuchamy, M. Iwasaki, H. Minoura, Electrochemical properties of electrosynthesized TiO_2 thin films. *Applied Surface Science*, 253, 2924 (2006).
- [124] J.-G. Li, T. Ishigaki, X. Sun, Anatase, Brookite, and Rutile Nanocrystals via Redox Reactions under Mild Hydrothermal Conditions: Phase-Selective Synthesis and Physicochemical Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 4969 (2007).
- [125] F. Peng, L. Cai, L. Huang, H. Yu, H. Wang, Preparation of nitrogen-doped titanium dioxide with visible-light photocatalytic activity using a facile hydrothermal method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, 1657 (2008).
- [126] A. C. Jones, P. R. Chalker, Some recent developments in the chemical vapour deposition of electroceramic oxides. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36, 80 (2003).
- [127] C. Airoidi, R. F. D. Farias, Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. *Química Nova*, 27, 84 (2004).
- [128] U. G. Akpan, B. H. Hameed, The advancements in sol-gel method of doped TiO_2 photocatalysts. *Applied Catalysis A: General*, 375, 1 (2010).

- [129] N. Venkatachalam, M. Palanichamy, V. Murugesan Sol-gel preparation and characterization of nanosize TiO_2 : Its photocatalytic performance. *Materials Chemistry and Physics*, 104, 454 (2007).
- [130] X. Liu, P. K. Chu, C. Ding, Surface modification of titanium, titanium alloys and related materials for biomedical applications, *Materials Science and Engineering*, 47, 49 (2004).
- [131] L. T. D. Tossato, Estudo do crescimento anódico de óxidos e da deposição de apatitas sobre a liga biocompatível Ti-13Nb-13Zr, (Tese de Doutorado , Departamento de Química, UFSCar-São Carlos-SP, 2009).
- [132] P. T. Kissinger & W. R. Heineman, Cyclic Voltammetry, *J. Chem Educ.* 9, 60 (1983).
- [133] C. E. B. Marino, Estudo eletroquímico sobre os materiais biocompatíveis Ti e Ti6Al4V, (Tese de doutorado, UFSCar - São Carlos – SP, 2001).
- [134] J. W. Schultze, M. M. Lohrengel, D. Ross, Nucleation and growth of anodic oxide films, *Electrochim Acta*, 28, 973 (1983).
- [135] J. C. Marchennoir, J.P. Loup, J. Masson, Anodic oxidation of titanium at low voltages, *Thin Solid Films*, 66, 357 (1980).
- [136] L. Arsov, M. Froehlicher, M. Froment, A. Hugot-le-Goff, Ellipsometric in situ study of the titanium surfaces during the anodization, *J. Chim. Phys.* 3, 275 (1975).
- [137] G. B. Souza, N. Kuromoto, A. Mikowski, P. Soares, Tribo-mechanical characterization of rough, porous and bioactive Ti anodic layers, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 4, 796 (2011).
- [138] M. Kawashita, T. Kokubo, T. Nakamura, Preparation of bioactive titania films on titanium metal via anodic oxidation, *Dental Materials*, 25, 80 (2009).
- [139] P. Schmuki, P. Roy, S. Berger, TiO_2 Nanotubes: Synthesis and applications, *Nanoscience Review*, 2011.

- [140] V. Zwillling, M. Aucouturier, E. Darque-Ceretti, Anodic oxidation of titanium and Ti6Al4V alloy in chromic eletrolite, *Electrochim. Acta*, 45, 921 (1999).
- [141] J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 11, 3 (2007).
- [142] B. O'Regan and M. Grätzel, A low cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films *Nature* 353, 737 (1991).
- [143] M. Gratzel, Review article Photoelectrochemical cells, *Nature*, 414, 338 (2001).
- [144] S.K. Deb, S. Ferrere, A.J. Frank, B.A. Geegg, S.Y.Huang, A.J. Nozik, Z. Schlichthörl and A. Zaban, 26aIEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim, Califórnia.
- [145] Hyunwoong S, Min-K. S, Naho I, Kazunori K, Masaharu S, *Journal of Power Sources*, 25, 307 (2016).
- [146] A. J. Breeze, Z. Schlesinger, and S. A. Carter, Charge transport in TiO_2 /MEH/PPV polymer photovoltaics, *Physical Review B*, 64, 125205 (2001).
- [147] N. J. Gerein, M. Fleischauer, M. J. Brett, Effect of TiO_2 film porosity and thermal processing on TiO_2 -P3HT hybrid materials and photovoltaic device performance *Solar Energy Materials & SolarCells*, 94, 2343 (2010).
- [148] J. Lee and J.Y. Jho Fabrication of highly ordered and vertically oriented TiO_2 nanotube arrays for ordered heterojunction polymer/inorganic hybrid solar cell *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95, 3152, (2011).
- [149] Y. Zhao, Y. Li, C. W. Wang, J. Wang, X-Q. Wang, Z-W. Pan C.Dong, F. Zhou, Carbon-doped anatase TiO_2 nanotube array/glass and its enhanced photocatalytic activity under solar light, *Solid State Sciences*, 15, 53 (2013).
- [150] W. H. Baek, I. Seo, T.S. Yoon, H. H. Lee, C. M.Yun, Y.S. Kim Hybrid inverted bulk heterojunction solar cells with nanoimprinted TiO_2 nanopores, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93, 1587, (2009).

- [151] Conforme estabelecido pela Norma ASTM F67-13.
- [152] C. E. B. Marino, E. M. de Oliveira, S. R. Biaggio and R.C. Rocha Filho, On the stability of thin-anodic-oxide films of titanium in acid phosphoric media, *Corrosion Science* 43, 1465 (2001).
- [153] E. M. Szesz, B. L. Pereira, N. K. Kuromoto, C. E. B. Marino, Gelson B. de Souza, P. Soares, Electrochemical and morphological analyses on the titanium surface modified by shot blasting and anodic oxidation processes, *Thin Solid Films* 528, 163 (2013).
- [154] C. E. B. Marino, S. R. Biaggio, R. C. Rocha Filho, N. Bocchi, P. A. P. Nascente, XPS characterization of anodic titanium oxide films grown in phosphate buffer solutions *Thin Solid Films* 468, 109 (2004).
- [155] H. Y. Hwang, A. A. Prabu, D. Y. Kim, K. J. Kim, Influence of the organic electrolyte and anodization conditions on the preparation of well aligned TiO_2 nanotube arrays in dye sensitized solar cells *Solar Energy* 85, 1551 (2011).
- [156] A. Lamberti, A. Sacco, S. Bianco, M. Quaglio, D. Manfredi, C. F. Pirri, Electric Characterization and Modeling of Microfluidic-Based Dye-Sensitized Solar Cell, *Microelectronic Engineering* 111, 137 (2013).
- [157] L. Zaraska, N. Czopik, M. Bobruk, G. D. Sulka, J. Mech, M. Jasku, Synthesis of nanoporous tin oxide layers by electrochemical anodization *Electrochimica, Acta* 104, 549 (2013).
- [158] Gopal K. Mor, Oomman K. Varghese, Maggie Paulose, Karthik Shankar, Craig A. Grimes, *Solar Energy Materials& Solar Cells* 90, 2011 (2006).
- [159] X. Tong, B. E. Lassiter, S. R. Forrest, Inverted organic photovoltaic cells with high open-circuit voltage, *Org. Electron.* 11, 705 (2010).
- [160] Y. Kim, A.M. Ballantyne, J. Nelson, D. D. C. Bradley, Effects of thickness and thermal annealing of the PEDOT:PSS layer on the performance of polymer solar cells, *Org. Electron.* 10 205 (2009).

- [161] J. Sakai, T. Taima, T. Yamanari, K. Saito, Annealing effect in the sexithiophene:C70 small molecule bulk heterojunction organic photovoltaic cells, Sol.Energy Mater. Sol. Cells 93, 1149 (2009).
- [162] E. D. Stokes, F. B. Dunning, R. F. Stebbigs, G. K. Walters and R. D. Rundel, A High Efficiency Tunable from UV to the IR, Optics Communication, 5 267, (1972).
- [163] V. Masilamani, and B. M. Sivaram, The Laser Gain Characteristics of Some Substituted Coumarins, Journal of Luminescence 27 137, (1982).